

Zur Darstellung substituierter 2-Aryl-thionaphthen-
1.1-dioxide, 2-Aryl-cumarone und 2-Aryl-benztriazole

Eugen H i e k e

aus

Zwiesel / Ndb.

1961

Zur Darstellung substituierter 2-Aryl-thionaphthen-
1.1-dioxide, 2-Aryl-cumarone und 2-Aryl-benztriazole

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Eugen H i e k e

aus
Zwiesel / Ndb.

1961

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1961.

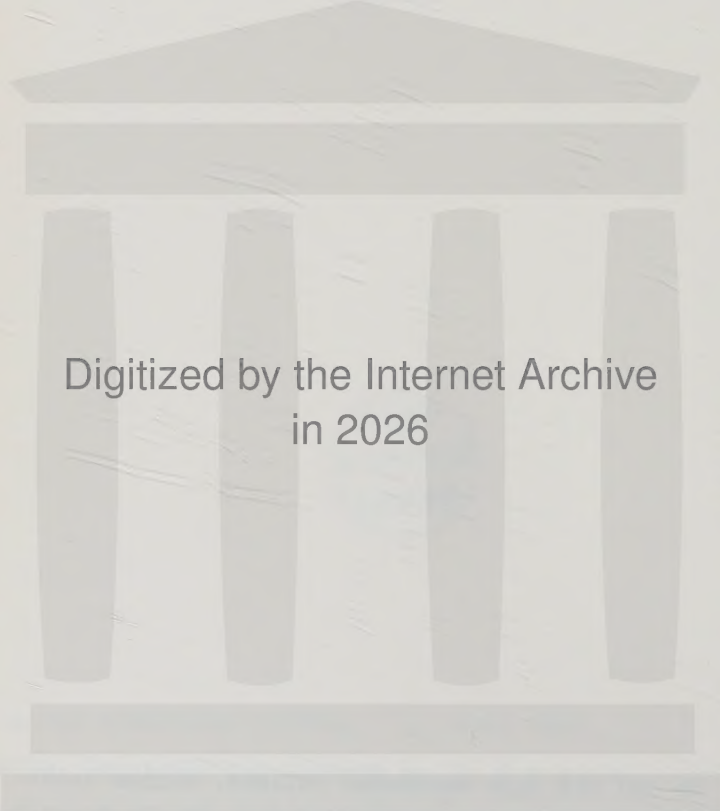
Dekan: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. D a n n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1958 bis Mai 1961 im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. D a n n, für die vielen wertvollen Anregungen und sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit an dieser Stelle den herzlichsten Dank auszusprechen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548813_0029

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Theoretischer Teil

Zusammenfassung	1
Teil I : Darstellung substituierter 2-Aryl-thio= naphthen-1.1-dioxide	2
Teil II : Darstellung von substituierten 2-Aryl- cumaronen	8
Teil III: Darstellung von 2-Aryl-benztriazol- Verbindungen	12
Teil IV : Vergleich der UV-Absorptionsspektren....	17

Experimenteller Teil

Teil I : Darstellung von substituierten 2-Aryl- thionaphthen-1.1-dioxiden.	
A) Darstellung von 2-Aryl-thionaphthen-1.1- dioxiden durch Ringschluß aus Aryl- arylacyl-sulfiden und anschließende Oxydation zu den entsprechenden 1.1- Dioxiden.	
1) 2-Phenyl-thionaphthen	20
2) 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen	22
3) 4.5-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen....	24
4) 5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen....	26
5) 2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen.....	28
6) Versuche zur Darstellung von 4.5.7- Trichlor-2-phenyl-thionaphthen.....	29
7) 5.6-Dimethyl-2-phenyl-thionaphthen...	31
8) Versuche zur Darstellung von 2-(3'- Nitro-phenyl)-thionaphthen	31
B) Darstellung von 2-(4'-Vinyl-phenyl)- thionaphthen-1.1-dioxid durch Bromierung von 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-1.1- dioxid und anschließende HBr-Abspaltung.	32

- C) Darstellung von substituierten 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxiden durch Nitrierung von 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxiden, Reduktion der Nitroverbindungen zu Aminoverbindungen und Umsetzungen der Aminoverbindungen.
- 1) 6-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid 34
 - 2) 5-Chlor-6-nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid 39
 - 3) 4.5-Dichlor-6-nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid 41
 - 4) Versuche zur Darstellung von 5-Chlor-4.7-dimethyl-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid 42
- D) Darstellung von 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid und Reduktion zu 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid. Acylierung von 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen und Oxydation zu den entsprechenden 1.1-Dioxiden..... 43
- E) Darstellung von 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) und 3-Acetoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen durch Ringschluß aus 2-(4-Nitro-benzyl-mercaptopo)-phenyl-glyoxylsäure. Reduktion von 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) zu 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) und Austausch der Amino-Gruppe gegen F, Cl, J mit anschließender Decarboxylierung und Oxydation zu den entsprechenden 1.1-Dioxiden 47

III

- F) Acylierung von 2-(4'-Amino-phenyl)-thio-
naphthen mit Benzoylchlorid und p-Meth-
oxybenzoylchlorid sowie Oxydation zu den
entsprechenden 1.1-Dioxiden. Oxydation
von 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen zu
2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-
dioxid. Darstellung der Azofarbstoffe von
2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen und 2-
(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid
durch Kupplung mit β -Naphthol 52

Teil II : Darstellung von substituierten 2-Aryl- cumaronen.

- A) Darstellung von 2-(4'-Methyl-phenyl)-cu-
maron durch Ringschluß aus ω -Phenoxy-
(4-methyl-acetophenon) und Darstellung
von substituierten 4.4'-Bis-[cumaronyl-
(2)]-diphenyl und 4.4'-Bis-[cumaronyl-(3)]
-diphenyl-Verbindungen aus den entspre-
chenden 4.4'-Bis-phenoxyacetyl-Derivaten.
- 1) 2-(4'-Methyl-phenyl)-cumaron 58
 - 2) 4.4'-Bis-[5.7-dimethyl-cumaronyl-(2)]-
diphenyl 59
 - 3) 4.4'-Bis-[5.6-dimethyl-cumaronyl-(2)]-
diphenyl 60
 - 4) 4.4'-Bis-[6-methoxy-cumaronyl-(2)]-
diphenyl 61
 - 5) 4.4'-Bis-[4.6.7-trimethyl-cumaronyl-(3)]-
diphenyl 63
 - 6) 4.4'-Bis-[4.6-dimethyl-cumaronyl-(3)]-
diphenyl 64
 - 7) 4.4'-Bis-[5-chlor-6-methyl-cumaronyl-]
(2) -diphenyl 65
 - 8) 4.4'-Bis-[5-chlor-4.6-dimethyl-cumaro-
nyl-(3)] -diphenyl 66

9) 4.4'-Bis-[7-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl	68
10) 4.4'-Bis-[5-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl	69
B) Darstellung von 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron, Reduktion zum Amin und Acylierung der Diaminoverbindung mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid	
	70
C) Acylierung von 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron mit o-Methoxy-benzoylchlorid, Cumaron-carbonsäure-2-chlorid und Thionaphthen-carbonsäure-2-chlorid sowie Kupplung zum Azofarbstoff mit β -Naphthol	
	73
D) Acylierung von 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron mit Phenylelessigsäurechlorid, Phenoxyessigsäurechlorid, Zimtsäurechlorid, Crotonsäurechlorid und Chlorkohlensäureäthylester. Darstellung von 2-(4'-N-formyl-amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron, 2-(4'-Dimethylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron, 2-(4'-Dimethylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron-methojodid und 2-(4'- β -Hydroxyäthylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron	
	76

Teil III: Darstellung von substituierten 2-Aryl-benztriazolen.

A) Darstellung von substituierten 2-Aryl-benztriazolen durch Umsetzungen von 5-Nitro- bzw. 5-Amino-2-phenyl-benztriazol.	
1) 5-Benzoylamino-2-phenyl-benztriazol...	82
2) 5-(p-Methoxy-benzoylamino)-2-phenyl-benztriazol	82

3) 5-Nitro-2-(2'.4'-dinitro-phenyl)-benztriazol	83
4) 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-benztriazol und die Folgeprodukte 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol, 5-Acetyl-amino-2-(4'-acetylamino-phenyl)-benztriazol und 5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol	84
5) 5-Nitro-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol und die daraus dargestellten Verbindungen 5-Amino-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol und 5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol	86
6) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol durch Reduktion aus 5-Amino-2-(4'-nitro-phenyl)-benztriazol	88
B) Darstellung von 2-Phenyl-benztriazolen durch Oxydation von o-Aminoazofarbstoffen.	
1) 2-Phenyl-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol]..	89
2) 2-Phenyl-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol-disulfonsäure-(5'.7')]	90
3) 4.4'-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4'''.5'''-triazolyl-(2'')] -diphenyl	92
4) 4.4'-Bis-[5'''.6'''-dimethoxy-benztriazolyl-(2'')] -diphenyl	93
5) 4.4'-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4'''.5'''-triazolyl-(2'')-disulfonsäure-(5'''.7''')] -diphenyl	93
6) 4'.6-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4'''.5'''-triazolyl-(2'')] -2-phenyl-(1')-thionaphthen-1.1-dioxid	95
7) 4'.6-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4'''.5'''-triazolyl-(2'')-disulfonsäure-(5'''.7''')] -2-phenyl-(1')-thionaphthen-1.1-dioxid	96

- 8) 2-[4''-Thionaphthyl-(2'')-dioxid-(1'''.
1''')-phenyl-(1'')]-[naphtho-1'.2':
4.5-triazol] 98
- 9) 2-[4''-Thionaphthyl-(2'')-dioxid-
(1'''.1''')-phenyl-(1'')]-[naphtho-
1'.2': 4.5-triazol]-5'.7'-disulfon-
säure 99
- 10) 2-[4''-(Cumaronyl-(2'')-phenyl-(1''))]-
[naphtho-1'.2': 4.5-triazol] 100
- 11) 2-[4''-(Cumaronyl-(2'')-phenyl-(1'))]-
5.6-dimethoxy-benztriazol 101
- 12) 2-[4''-(4'''.5'''-Benzo-cumaronyl-
(2'')-phenyl-(1''))]-[naphtho-1'.2':
4.5-triazol] 102
- 13) 2-[4''-(4'''.5'''-Benzo-cumaronyl-(2'')-
phenyl-(1'))]-5.6-dimethoxy-benztria-
zol 103
- 14) 4'.5-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4'''.5'''-
triazolyl-(2'')]-2-phenyl-(1')-cuma=
ron 104
- 15) 2-[2''-Phenyl-benztriazolyl-(5'')]-
[naphtho-1'.2': 4.5-triazol] 105
- 16) 4'.5-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4'''.5'''-
triazolyl-(2'')]-2-phenyl-(1')-benz=
triazol 106
- 17) 4'.5-Bis-[5'''.6'''-dimethoxy-benztria=
zolyl-(2'')]-2-phenyl-(1')-benztria=
zol 107

Zusammenfassung

Aus Aryl-arylacyl-sulfiden wurde durch Ringschluß mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol eine Reihe von substituierten 2-Aryl-thionaphthenen dargestellt. Es wurde bewiesen, daß bei der Umlagerung von 3-Aryl-thionaphthenen zu 2-Arylthionaphthenen der Phenylrest nicht abrollt.

Die Struktur des durch Nitrierung von 2-Phenylthionaphthen-1.1-dioxid erhaltenen 6-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxids wurde bewiesen.

Es wurden fluoreszierende Aminoverbindungen der 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid - und 2-Phenylthionaphthen-Reihe dargestellt und deren Aminogruppen einer Reihe von Umsetzungen unterworfen.

An Hand substituierter 4.4'-Bis-[cumaronyl-(2)] - diphenyl Verbindungen wurde der Einfluß der Substituenten auf den Ringschluß studiert.

Aminoverbindungen von 2-Aryl-cumaronen wurden diazotiert, acyliert und alkyliert. Der Einfluß auf die Löslichkeit und Fluoreszenz wurde untersucht.

Man stellte eine Garnitur substituierter, gut fluoreszierender 2-Aryl-benztriazole dar. 5-Nitro-2-phenyl-benztriazol wurde nitriert und die Struktur der entstandenen Dinitroverbindung aufgeklärt.

Die U.V.-Absorptionsspektren aller Verbindungen wurden aufgenommen und miteinander verglichen.

THEORETISCHER TEIL

Teil I

Darstellung substituierter 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxide.

2-Aryl-thionaphthene sind aus Aryl-arylacyl-sulfiden (I) durch Ringschluß in wasserfreier Flußsäure ¹⁾, in Polyphosphorsäure ²⁾ und in AlCl_3 -NaCl Schmelze ³⁾ dargestellt worden. Dabei bilden sich zuerst 3-Aryl-thionaphthene (II), welche sich in die energieärmeren 2-Aryl-thionaphthene (III) umlagern.

Die Darstellung der Aryl-arylacyl-sulfide wurde mit guten Ausbeuten nach der von R. R ö ß l e r ⁴⁾ abgeänderten Vorschrift von A. D e l i s l e ⁵⁾ durch Umsetzung von Thiophenolen in Methanol mit ω -Halogenacetophenonen und Natriummethylat durchgeführt.

Ein Aluminiumchlorid-Ringschluß in Chlorbenzol-Lösung verbesserte die Ausbeuten beträchtlich. Dazu erhitzte man 1 Mol Aryl-arylacyl-sulfid 2 1/2 Stunden lang mit 2 1/2 Mol AlCl_3 in trockenem Chlorbenzol auf 100° . Bei einer Temperatur von $50-70^\circ$ trat der Ringschluß zu 3-Aryl-thionaphthenen bereits ein, Umlagerung erfolgte bei 100° . Die so erhaltenen 2-Aryl-thionaphthene waren identisch mit den nach anderen Ringschlußverfahren erhaltenen, mit Ausnahme des Ringschlußproduktes aus (3.4-Dichlor-phenyl)-phenylacetyl-sulfid. Bei diesem Molekül sind zwei Ringschlußmöglichkeiten vorhanden. Der

- 1) O. D a n n u. M. K o k o r u d z, Chem.Ber. 91, 172 (1958).
- 2) W. D a v i e s, J.E. B a n f i e l d, N.W. G a m b l e and S. M i d d l e t o n, J.Chem.Soc. (London) 1956, 4791.
- 3) G. S c h ä f e r, F. Q u i n t, Farbwerke Höchst, D.B.P. 871 452 vom 31.7.1952.

Ringschluß in Polyphosphorsäure brachte eine Verbindung vom Schmp. 119-120,5°, welche der IR-Absorption nach 4.5-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen sein sollte, während mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol eine Verbindung vom Schmp. 222-224° gefaßt wurde, welche der IR-Absorption nach 5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen sein sollte. Um die Strukturzuordnung zu erhärten, wurden beide Verbindungen nach der Oxydation mit H_2O_2 in Eisessig zu den entsprechenden 1.1-Dioxiden nitriert. Dabei wurde nur aus dem Polyphosphorsäure-Ringschlußprodukt eine Dinitro-Verbindung erhalten, während aus dem $AlCl_3$ -Ringschlußprodukt keine definierte Nitro-Verbindung erhalten werden konnte. Da, wie weiter unten bewiesen wird, 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid glatt zum 6-Nitro-2-(4'-nitrophenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid nitriert wird, dürfte nur beim Polyphosphorsäure-Ringschlußprodukt die 6-Stellung frei gewesen sein. Von einem weiteren Beweis durch Entschwefelung mit Raney-Nickel sah man wegen der Abspaltbarkeit der Chloratome ab.

Den Darstellungsmethoden von 2-Aryl-thionaphthenen durch Ringschluß aus Aryl-arylacyl-sulfiden waren Grenzen gesetzt. Während der Ringschluß bei (3.4-Dichlor-phenyl)-phenacyl-sulfid noch eintrat, - die Ausbeuten fielen schon gegenüber 4-Chlor-phenyl-phenacylsulfid ab - blieb er bei (2.4.5-Trichlor-phenyl)-phenylacyl-sulfid wie bei allen Aryl-arylacyl-sulfiden mit elektronenanziehenden Substituenten, z.B. Nitrogruppen, aus.

Deshalb waren Nitro-Verbindungen des 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxids zunächst durch Nitrierung erhalten worden.

4) R. R ö B l e r, Dissertation Erlangen 1959.

5) A. D e l i s l e, Liebigs Ann. Chem. 260, 250 (1890).

G. V o l z ⁶⁾ hatte durch Nitrierung nach F. E b e l ⁷⁾ aus 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid eine Dinitroverbindung erhalten und dafür die Struktur 6-Nitro-2-(4'-nitrophenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid angenommen. Der Strukturbeweis wurde nun ausgeführt, indem die Dinitroverbindung zu einer Diaminoverbindung reduziert wurde und diese durch Sandmeyer-Reaktion zu dem entsprechenden Dichlorprodukt umgesetzt wurde. Dieses war nach Mischschmp. und UV-Absorption identisch mit einem von R. R ö ß l e r ⁸⁾ über V ($R_1 = Cl$), VI ($R_1 = Cl$), VIII ($R_1 = Cl$; $R_2 = NO_2$), VIII ($R_1 = Cl$; $R_2 = Cl$) durch Ringschluß dargestelltem 6-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid.(IV).

Zahlreiche Nitrierungsversuche mit verschiedenen, alkylierten und chlorierten 2-Phenyl-thionaphthenen lieferten entweder 4'.6-Dinitro-Derivate oder undefinierte Gemische, aber keine 4'-Mononitro-Derivate. Man war also, um zu 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid-Verbindungen zu kommen, nach wie vor auf den von R. R ö ß l e r ⁴⁾ beschriebenen, sehr aufwendigen Weg angewiesen. Dieser führt über V ($R_1 = H$), $\rightarrow$ VI ($R_1 = H$), $\rightarrow$ VIII ($R_1 = H$; $R_2 = NO_2$), $\rightarrow$ zu IV 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid. Bei der Nacharbeitung dieser Versuche konnte festgestellt werden, daß bei dem Säure-Basen katalysierten Ringschluß in Essigsäureanhydrid-Piperidin von V ein alkalilösliches und ein alkaliumlösliches Produkt entstanden. Ersteres ist die gewünschte 2-(4'-Nitrophenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3), letzteres konnte durch Verseifung in das von H. A p i t z s c h ⁹⁾ beschriebene 3-Hydroxy-2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen (VII, $R = H$) überführt werden. Es ist das Enolacetat VII ($R = COCH_3$). Aus V ($R_1 = H$) war also, wie L. C l a i -

6) G. V o l z, Privatmitteilung.

7) F. E b e l und W. D e u s c h e l, Chem.Ber. 89, 2794 (1956).

8) R. R ö ß l e r, Privatmitteilung.

9) H. A p i t z s c h, Ber.dtsch.chem.Ges. 46, 3091 (1913).

sen ¹⁰⁾ und A. B i s t r z y c k i ¹¹⁾ schon für Phenyl-glyoxylsäure beobachten konnten. Durch Säure katalysierte CO-Eliminierung die C-ärmere Säure entstanden, welche durch Ringschluß in VII (R = H) überging und mit Essigsäureanhydrid das Enolacetat ergab.

Durch Reduktion der Nitroverbindungen entstanden beständige Aminoverbindungen, die sich ganz wie aromatische Aminoverbindungen verhielten.

6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid und 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid sind orangefarbene Substanzen, die in Lösung gelbgrün fluoreszieren. 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen und 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) (IX, R₁ = H ; R₂ = NH₂) sind weiße Substanzen, die in Lösung blau fluoreszieren. Mit Säuren erhielt man schwer lösliche, nicht mehr fluoreszierende Salze, die bei Einwirkung von salpetriger Säure tiefrote bis gelbe Diazoniumsalzlösungen lieferten.

2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen und 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit β-Naphthol zu einem braunroten und einem rotbraunen Farbstoff gekuppelt. Die zinnoberroten Nadelchen des Farbstoffes von 2-(4'-Amino-phenyl)-cumarone mit β-Naphthol stachen davon ab. Der Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff hellt also die Farbe auf. Dies hatte auch O. D a n n ¹²⁾ bei Azofarbstoffen der Thiophen- und Furanreihe beobachtet.

Die diazotierten Amino-Gruppen wurden gegen Jod, Chlor und Fluor ¹³⁾ ausgetauscht. 2-(4'-Chlor-phenyl)-thionaphthen wurde so aus IX (R₁ = H ; R₂ = NH₂) dargestellt und

10) L. C l a i s e n, Ber.dtsch.chem.Ges. 10, 1663 (1877) und 12, 626 (1879).

11) A. B i s t r z y c k i und B.v. S i e m i r a d z = k i, Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 51 (1906).

12) O. D a n n, Chem.Ber. 82, 72 (1949).

mit dem durch Ringschluß von Phenyl-(4-chlor-phenacyl)-sulfid erhaltenen Produkt identisch gefunden. Auch die entsprechenden 1.1-Dioxide waren gleich. Die Identität dieser Produkte beweist, daß der 4'-Chlor-phenylrest bei der Umlagerung von der 3- in die 2-Stellung nicht abrollt. Für diese Phenylwanderung ist ein ionischer Mechanismus angenommen worden ^{14,15)}.

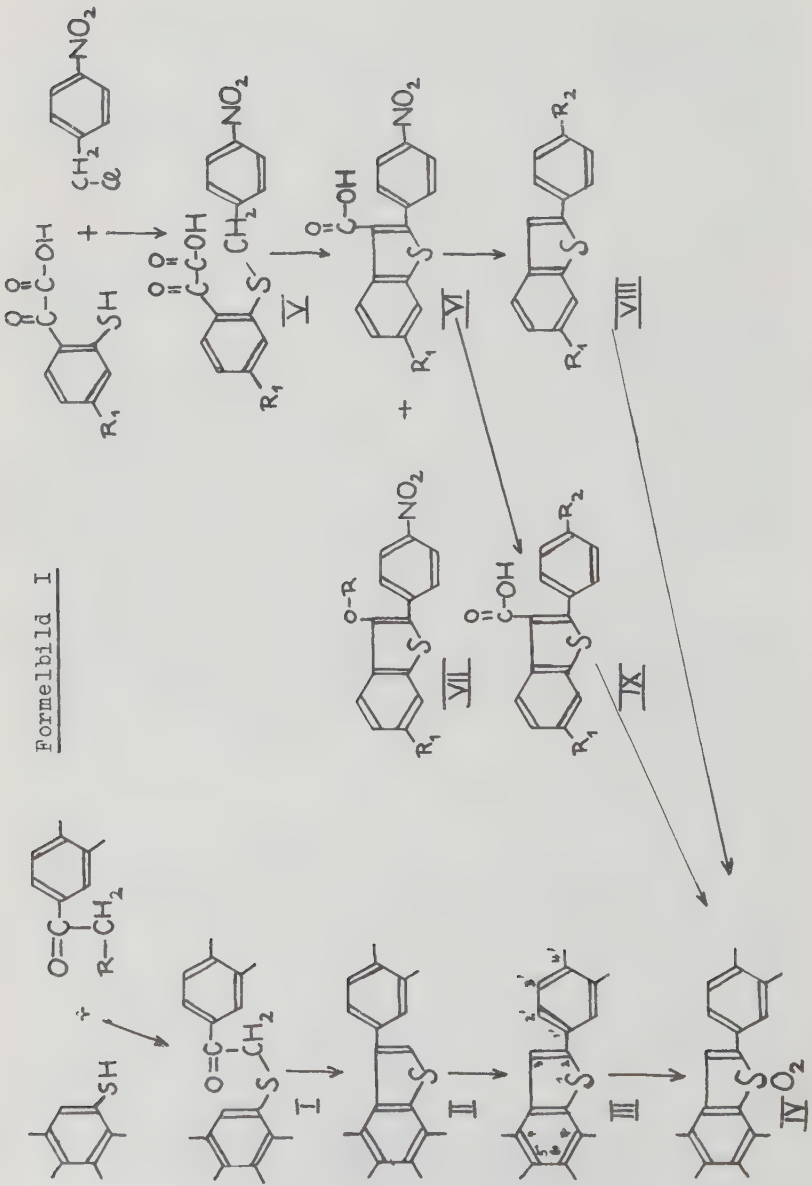
Aus 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurde mit Phenylisocyanat in Chlorbenzol eine fluoreszierende Harnstoff-Verbindung dargestellt.

6-Amino-2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid, 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid ⁸⁾ und 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden acyliert ¹⁶⁾, wobei als Säurekomponenten Essigsäure, Benzoesäure und 4-Methoxy-benzoesäure verwendet wurden. Diese Acylaminoverbindungen fluoreszierten blaugrün.

Die diazotierten Amino-Gruppen tauschten nicht gegen die Cyano-Gruppen aus. Dies verwundert nicht, da A s h = l e y und H a r r i e s ¹⁷⁾ bei dem ähnlichen 2-Nitro-4.4'-Diamino-stilben von ähnlichen Schwierigkeiten berichten.

-
- 13) Neuere Methoden der organischen Chemie I,
Verlag Chemie 1944; 2.Auflage, Seite 233-237.
G. B a l z und G. S c h i e m a n n, Ber.dtsch.
chem.Ges. 60, 1186 (1927).
- 14) W. D a v i e s and S. M i d d l e t o n,
J.Chem.Soc. (London) 1959, 3544.
- 15) H. S t o r k, Dissertation Erlangen 1960.
- 16) H. G o l d s t e i n und P. V i a u d,
Helv.chim.Acta 27, 883 (1944);
vgl. Houben-Weyl, Methoden der organ.Chemie,
Band XI/2, 4.Aufl. (1958), Seite 111.

Formelbild I



Es war also nicht möglich, 4'-Carbonsäuren auf diesem Weg darzustellen. Auch reagierte 2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid weder mit Magnesium zur Grignard-Verbindung noch mit Lithium. In glatter Reaktion wurde hingegen aus 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid mit Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff 2-(4'- α -Bromäthyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid dargestellt. Daraus erhielt man mit guten Ausbeuten durch HBr-Abspaltung in Chinolin bei 180° 2-(4'-Vinyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid. Die Oxydation dieser Verbindung mit KMnO_4 im Aceton führte zu einem nichtschmelzenden, alkalilöslichen Produkt, welches nicht weiter untersucht wurde. Es wird vermutet, daß unter Aufspaltung der Molekel Terephthalsäure entstanden ist.

Teil II

Darstellung von substituierten 2-Aryl-cumaronen.

2-Aryl-cumarone können durch Ringschluß aus verschiedenen Vorprodukten dargestellt werden, XIV¹⁸⁾, XVIII¹⁹⁾, X^{1,2)} und XV^{15,20)}. Der Ringschluß von Phenoxyaceto-phenonen^{1,2)}(X) führt wie bei den Aryl-arylacyl-sulfiden über die 3-Phenyl-cumarone (XI) durch Umlagerung zu den 2-Aryl-cumaronen (XII).

17) J.N. Ashley, J.O. Harries,
J.Chem.Soc. (London) 1946, 567.

18) J.N. Chatterjea and S.K. Roy,
J.Indian Chem.Soc. 34, 98 (1957), ref. C.A.1957,
16445 g.

19) S. Kawai, T. Nakamura und N. Sugii-
yama, Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 1146 (1939).

20) K.B.L. Mathur and H.S. Mehra,
J.Chem.Soc. (London) 1960, 1954.

Aus Phenoxy-4-methyl-acetophenon (X , $R_5 = CH_3$), welches durch Verätherung von Phenol mit ω -Brom-4-methyl-acetophenon in Aceton ²⁾ dargestellt wurde, erhielt man durch Ringschluß in Polyphosphorsäure 2-(4'-methyl-phenyl)-cumaron (XII , $R_5 = CH_3$). Diese Verbindung war mit dem von J.N. C h a t t e r j e a ¹⁸⁾ aus XVI erhaltenen Produkt XII ($R = CH_3$) identisch. Die Identität dieser Verbindung zeigt wieder, daß auch bei der Umlagerung von 3-Aryl-cumaron zu 2-Arylcumaronen keine Abrollung des Phenylrestes eintritt.

Alkyl- und chloresubstituierte 4.4'-Bis-(phenoxyacetyl)-diphenyl-Derivate wurden durch Zusammenschmelzen von substituierten Phenolen mit ω,ω' -Dichlor-4.4'-diacetyl-diphenyl unter Zusatz der berechneten Menge $NaOH$ in guten Ausbeuten dargestellt ¹⁵⁾.

Beim Ringschluß zu den substituierten 4.4'-Bis-[cumaronyl-(2)]-diphenyl-Verbindungen ($XIII$) in Polyphosphorsäure fielen bei zwei Ringschlußmöglichkeiten nicht zu trennende Gemische beider isomerer Verbindungen an, z.B. $XIII$ ($R_{1,4} = H$; $R_{2,3} = CH_3$) und $XIII$ ($R_{1,2} = H$; $R_{3,4} = CH_3$). Bei 4.4'-Bis-(phenoxyacetyl)-diphenyl-Verbindungen mit nur einer Ringschlußmöglichkeit erhielt man auch einheitliche Verbindungen. Es zeigte sich, daß bei den Verbindungen, die $R_4 = CH_3$ substituiert waren, die Fluoreszenz sehr schwach war und die UV-Absorption im Gegensatz zur vermuteten bathochromen Verschiebung hypsochrom verschoben war, weshalb hier vermutlich die teilweise oder gar nicht umgelagerten Verbindungen vorliegen.

Ein aus 5-Nitro-salicylaldehyd ²¹⁾ mit p-Nitro-benzylchlorid erhaltener Äther (XV , $R = NO_2$) gab beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (XVI , $R = NO_2$). Durch Reduktion erhielt man

21) W.v. M i l l e r, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 1927(1887).

daraus 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron (XVII, R = NH₂). Diese in Lösung blau fluoreszierende Aminoverbindung war in reinem Zustand beständig, ließ sich diazotieren und zu Azofarbstoffen koppeln.

Als weitere Aminoverbindungen aus der 2-Aryl-cumaron-Reihe wurden noch die von H. S t o r k ¹⁵⁾ dargestellten 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron (XVII, R = H) und 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron weiter umgesetzt.

Dabei interessierte das Verhalten der fluoreszierenden Aminoverbindungen bei der Acylierung. Als Säurekomponenten wurden die Säurechloride von Phenoxyessigsäure ²²⁾, Phenylessigsäure ²³⁾, Zimtsäure ²⁴⁾, Crotonsäure, Cumaroncarbonsäure-(2) ²⁵⁾, o-Methoxy-benzoesäure und Essigsäureanhydrid verwendet.

Alle Verbindungen, die in α -Stellung zur Carbonamid-Bindung im Säurerest eine Doppelbindung (aromatisch oder aliphatisch) trugen, löschten die Fluoreszenz der Ausgangsamine, die anderen fluoreszierten. Dies gilt auch für die Acylaminoverbindungen der 2-Aryl-benzotriazol-Reihe. H. K a u f f m a n n ²⁶⁾ berichtete schon 1907 über diese Erscheinung bei dem von F. K e h r m a n n ^{26a)}

-
- 22) A.J.J. V a n d e v e l d e,
Bull.Acad.Roy Belgique (3) 35, 323; ref. C.1898, 988.
- 23) R. A n s c h ü t z und W. B e r n s,
Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 1389 (1887).
- 24) L. C l a i s e n und P.J. A n t w e i l e r,
Ber.dtsch.chem.Ges. 13, 2124 (1880).
- 25) R. B i e b l, Privatmitteilung.
- 26) H. K a u f f m a n n, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd.XI (1907), S.78.
- 26a) F. K e h r m a n n und H. B ü r g i n,
Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 1246 (1896).

dargestellten Benzoyl-Derivat des Monophenylfluorindins. Die fluoreszierenden Acylverbindungen der 2-Phenyl-thio-naphthen-1.1-dioxide bilden eine Ausnahme.

Bei einem Versuch zur Alkylierung von 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron mit Ameisensäure-Formaldehyd ²⁷⁾ wurde nur die fluoreszierende N-Formylverbindung erhalten. Durch Umsetzung mit Methyljodid in Methanol bildeten sich 2-(4'-Dimethylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron und 2-(4'-Dimethylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron-methojodid. Die Behandlung von 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron mit Äthylenoxid brachte eine leichtlösliche, fluoreszierende β -Hydroxyäthylamino-Verbindung.

Teil III

Darstellung von 2-Aryl-benztriazol-Verbindungen.

C. W i l l g e r o d t ²⁸⁾ erhielt durch Kochen von 2.4-Dinitro-chlorbenzol mit Phenylhydrazin in Äthanol unter Zusatz von NaHCO_3 5-Nitro-2-phenyl-benztriazol (XX, $\text{R}_1 = \text{H}$).

Durch Nitrierung in H_2SO_4 konz. mit NaNO_3 bekam man daraus eine eindeutige Dinitroverbindung (XXIV). Unter kräftigeren Bedingungen entstand 5-Nitro-2-(2'.4'-Dinitro-phenyl)-benztriazol (XXIII) ²⁹⁾. Diese Substanz gab mit Aceton - ähnlich dem m-Dinitrobenzol - eine Rosafärbung, welche sich nach Zusatz von Alkali vertiefte.

27) H.T. C l a r k e, H.B. G i l l e s p i e und
S.Z. W e i s s h a u s, J.Amer.chem.Soc. 55, 4571
(1933).

28) C. W i l l g e r o d t, J.prakt.Chem. 46, 128 (1892)

29) C. W i l l g e r o d t und B. H e r m a n n.
J.prakt.Chem. 42, 126 (1890).

Zum Strukturbeweis für obige Dinitroverbindung (XXIV) wurde die Dinitroverbindung zur Diaminoverbindung (XXV) reduziert und diese über die S a n d m e y e r - Reaktion in die entsprechende Dichlorverbindung (XXII, $R_{1,2} = Cl$) überführt. Diese Verbindung war durch Schmelzpunktsvergleich identisch mit einer durch Reduktion der Verbindung XX ($R_1 = Cl$) zur Aminoverbindung XXI ($R_1 = Cl$) und Austausch der Amino-Gruppe gegen Chlor gewonnenen 5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol (XXIII, $R_{1,2} = Cl$). 5-Nitro-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol (XX, $R_1 = Cl$) war durch Kondensation von 2.4-Dinitro-chlorbenzol mit 4-Chlor-phenylhydrazin in Äthanol mit Natriumhydrogencarbonat erhalten worden. Es war eine schwach gelbe, schuppig kristalline Verbindung vom Schmp. $184-185^{\circ}$. Von W i l l g e r o d t³⁰⁾ wurde sie als rote, kristalline Substanz vom Schmp. $126-127^{\circ}$ beschrieben. Diese Angabe erwies sich als falsch.

Für die Struktur der durch Nitrierung gewonnenen Dinitroverbindung konnte noch ein weiterer Beweis erbracht werden. Durch Oxydation des Azofarbstoffes aus m-Phenylendiamin und diazotiertem p-Nitro-anilin hatten S c h m i d t und H a g e n b ö c k e r³¹⁾ 5-Amino-2-(4'-nitro-phenyl)-benztriazol (XXVI) dargestellt. Durch Reduktion wurde eine mit XXV identische Diaminoverbindung erhalten.

5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol und 5-Amino-2-phenyl-benztriazol waren beständige, fluoreszierende Produkte. Interessant ist hier die Feststellung von

30) C. W i l l g e r o d t und A. B ö h m,
J.prakt.Chem. 43, 482 (1891); vgl. C. W i l l g e r o d t, J.prakt.Chem. 55, 390 (1897).

31) M.P. S c h m i d t und A. H a g e n b ö c k e r,
Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 2191, 2202 (1921).

R. N i e t z k i ³²⁾, daß das isomere 5-Amino-1-phenyl-benztriazol nicht fluoresziert.

Eine Reihe weiterer substituierter 2-Phenyl-benztriazole konnten durch Oxydation von o-Aminoazofarbstoffen erhalten werden. Diese Methode wurde von T.A. L a w s o n ³³⁾ und Th. Z i n c k e ³⁴⁾ zum erstenmal erwähnt. Aus der Reihe der 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxide, 2-Phenyl-cumarone und 2-Phenyl-benztriazole waren mehrere gut fluoreszierende, kupplungsfähige Mono- und Diaminoverbindungen hergestellt worden. Ihre Diazoniumsalze kuppelten mit 2-Amino-naphthalin, 4-Amino-brenzkatechin-dimethyläther und 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) in guten Ausbeuten zu o-Aminoazofarbstoffen. Eine Ausnahme bildeten 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzocumaron und 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron, welche nur mit 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) nicht kuppelten.

An den Modellssubstanzen Benzol-〈 azo l 〉-naphthylamin-(2) und Diphenyl-4.4'-bis-〈 azo l 〉-naphthylamin-(2) wurden einige aus der Literatur bekannte Oxydationsmittel geprüft, wobei sich die Verwendung der 5-6 fachen molaren Menge an Kupferacetat in Pyridin ³⁵⁾ für wasserunlösliche und die Verwendung des Systems Kupfersulfat - Ammoniak für wasserlösliche Farbstoffe bewährte.

Alle hochmolekularen 2-Phenyl-benzotriazole fluoreszieren gut, sind aber schwer löslich. Als Lösungsmittel eigneten sich Dimethylformamid und Nitrobenzol. Gegen chemische Agentien und Wärmeeinwirkung sind sie sehr bestän-

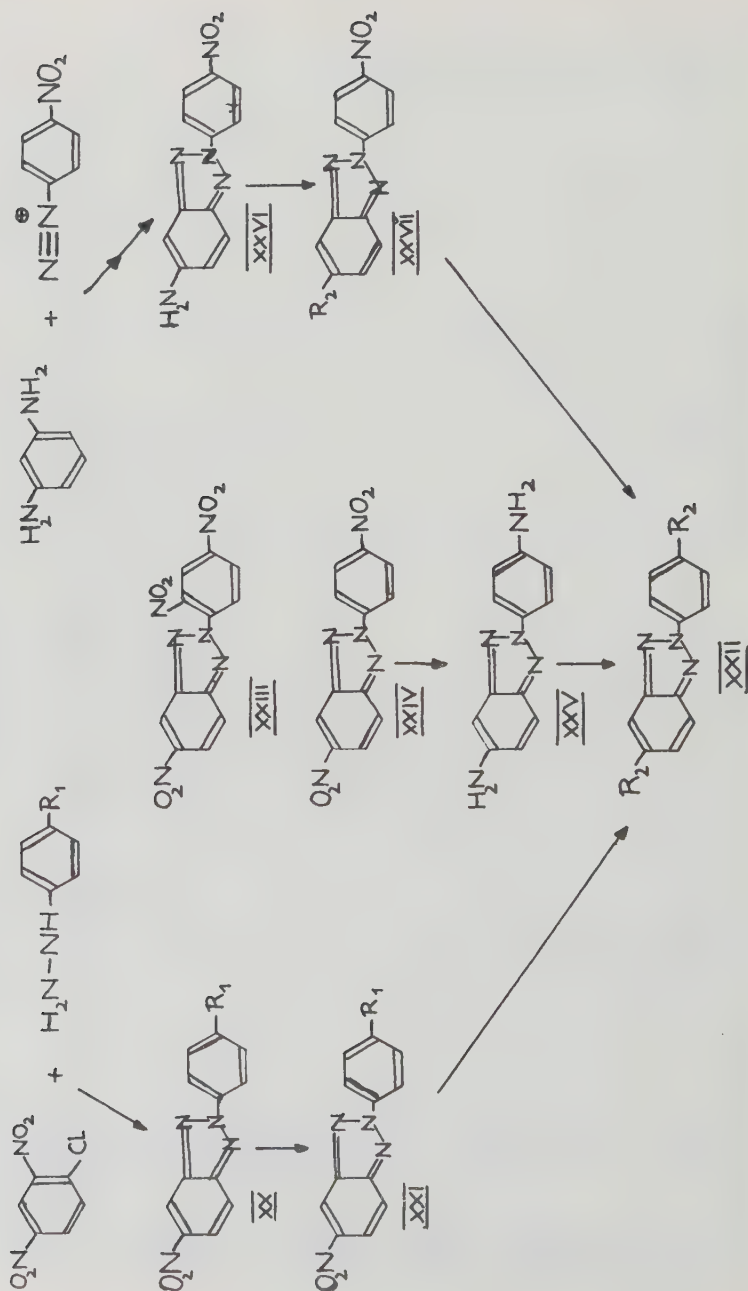
32) R. N i e t z k i und K. A l m e n r ä d e r,
Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2969 (1895).

33) T.A. L a w s o n, Ber.dtsch.chem.Ges. 18, 2422(1885).

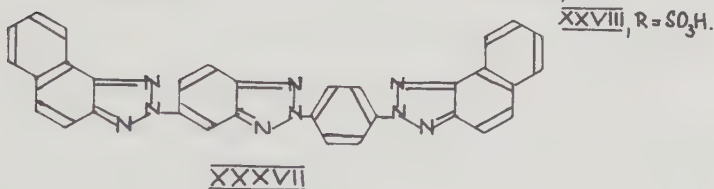
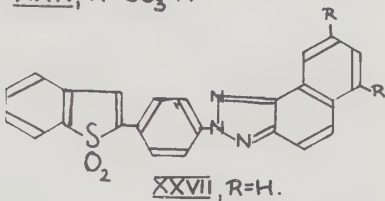
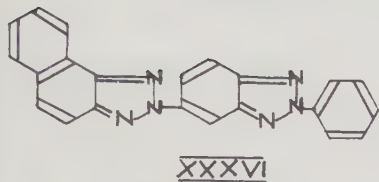
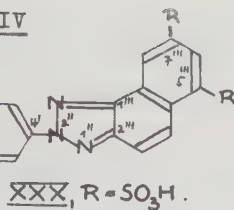
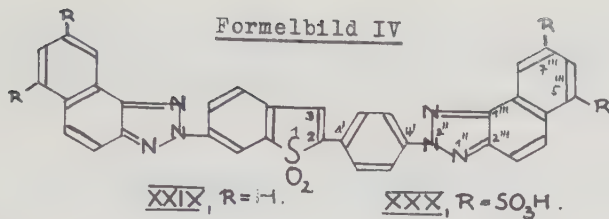
34) Th. Z i n c k e, Ber.dtsch.chem.Ges. 18, 3132, 3142
(1885).

35) C I B A A.G., Basel; Deutsches Patentamt, Patentauslegeschrift 1.023.675 .

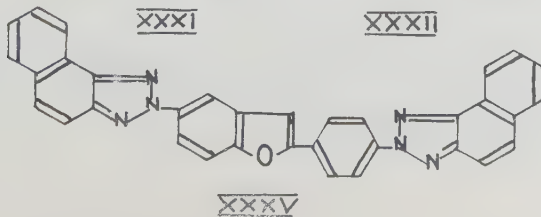
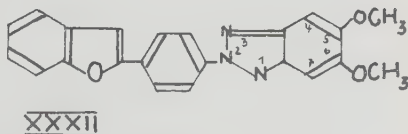
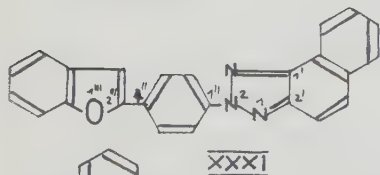
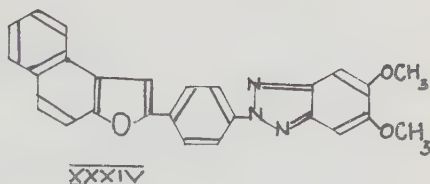
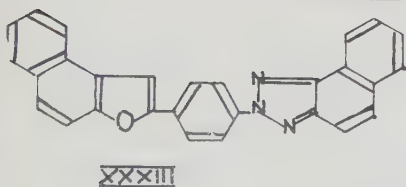
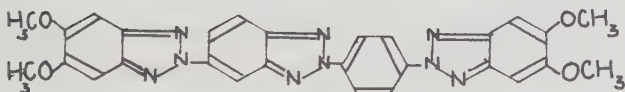
Formelbild III



Formelbild IV



XXXVII



dig, ebenso gegen UV-Bestrahlung. Nach 22-stündiger Einwirkung von UV-Licht (Hg-Brenner) waren das UV-Absorptionsspektrum und das Fluoreszenzemissionsspektrum unverändert ³⁶⁾.

Durch die schwere Löslichkeit dieser Verbindungen sind hier einer weiteren Molekülvergrößerung Grenzen gesetzt.

Teil IV

Vergleich der UV-Absorptionsspektren ⁺⁾

Ein Vergleich der UV-Absorptionsspektren der Grundkörper 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid, 2-Phenyl-thionaphthen, 2-Phenyl-cumaron und 2-Phenyl-benztriazol zeigt, daß 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid gegenüber den anderen im ersten Maximum um 34, 30, 25 m μ zu längeren Wellen verschoben ist (I). Dies gilt auch für die substituierten Verbindungen.

a) Substituierte 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxide:

Die Aminoverbindungen des 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxids sind gegenüber dem Grundkörper bathochrom verschoben. Das 1.Absorptionsmaximum von 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid liegt um 65 m μ , das 2.Absorptionsmaximum um 33 m μ kürzer als bei 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid. Diese Tatsache ist wohl auf die kürzere Konjugation der 5-Stellung zurückzuführen. Die acylierten Verbindungen verhal-

36) P. N i c k e l, Privatmitteilung.

+) Die Maxima und Minima (m μ) der Absorptionsspektren sowie die mol. Extinktionskoeffizienten (ϵ) sind im Versuchtsteil angegeben.

ten sich entsprechend. Die Extinktionen steigen aber infolge der Molekülvergrößerung in der Reihenfolge Acetyl-amino-, Benzoylamino-, p-Methoxybenzoylamino-Verbindung an (II).

2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid zeigt keine Verschiebung gegenüber 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid. Beim Übergang $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ verschieben sich die 1.Maxima bei Mono-Halogenverbindungen von obigem Typ um 4 m μ bei Di-Halogenverbindungen vom Typ 6-X-2-(4'-X-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid um je 6-7 m μ zu längeren Wellen. Die Extinktionen steigen dabei leicht an. Die Spektren der 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxide sind unstrukturiert.

b) Substituierte 2-Phenyl-cumarone:

Die 1.Absorptionsmaxima sind bei den Aminoverbindungen gegenüber dem Grundkörper wie bei den 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxiden stets bathochrom verschoben. Bei 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron 42 m μ , bei 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron um 15 m μ , bei 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron um 48 m μ . Die Alkylierung der Amino-Gruppen verschob nochmals zu längeren Wellen, z.B. bei 2-(4'-Dimethyl-amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron um 6 m μ . Ebenso lagen die Acylverbindungen um wenige m μ länger. Fluoreszierende Acylverbindungen hatten ein strukturiertes Spektrum mit 2 Maxima zwischen 360 und 339 m μ und bei kürzeren Wellen eine mehr oder minder ausgeprägte Schulter. Bei den nicht fluoreszierenden Acylverbindungen lag stets ein nicht strukturiertes Spektrum vor (IV).

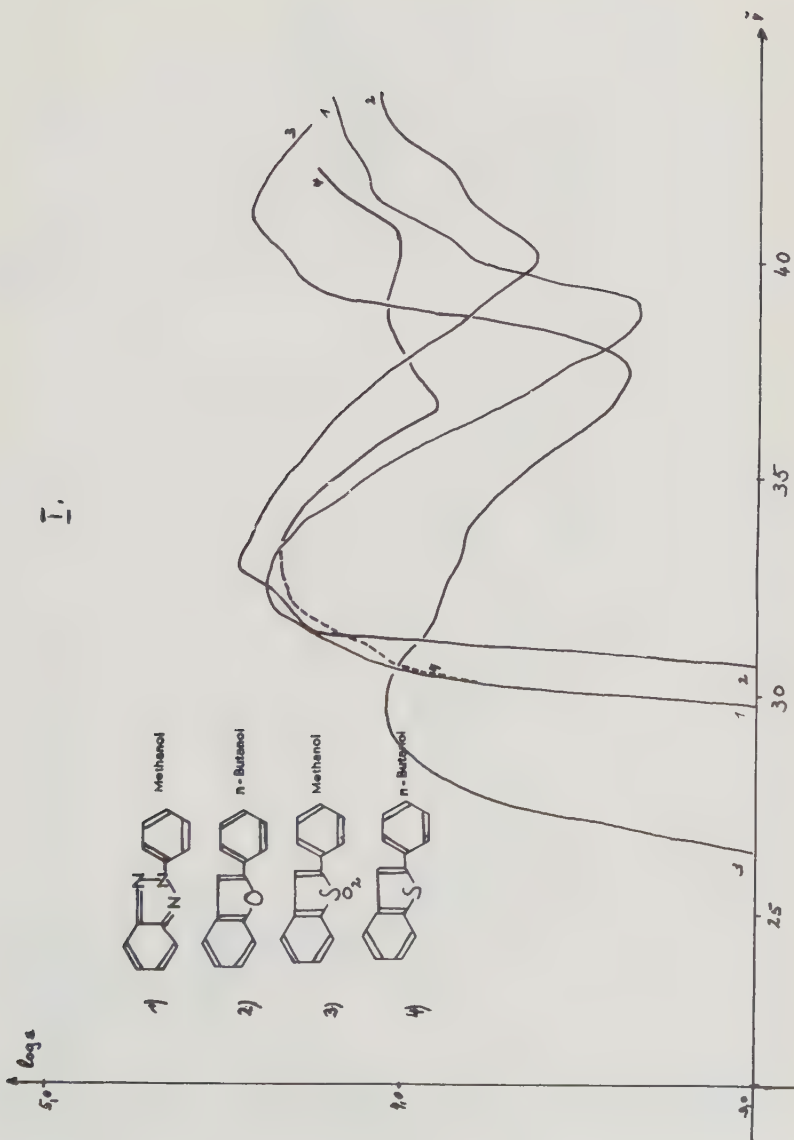
c) Substituierte 2-Phenyl-benzotriazole:

Die 2-Phenyl-benzotriazole zeigen im Verlauf ihrer UV-Absorptionsspektren Ähnlichkeit mit den der 2-Phenyl-cumarone. Alle zeigen im langwelligsten Teil einen sehr steilen Anstieg zum Maximum und vor dem Maximum eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter. Die höhermolekularen Triazole (V) zeigen sehr hohe Extinktionskoeffizienten

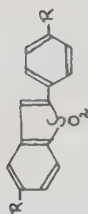
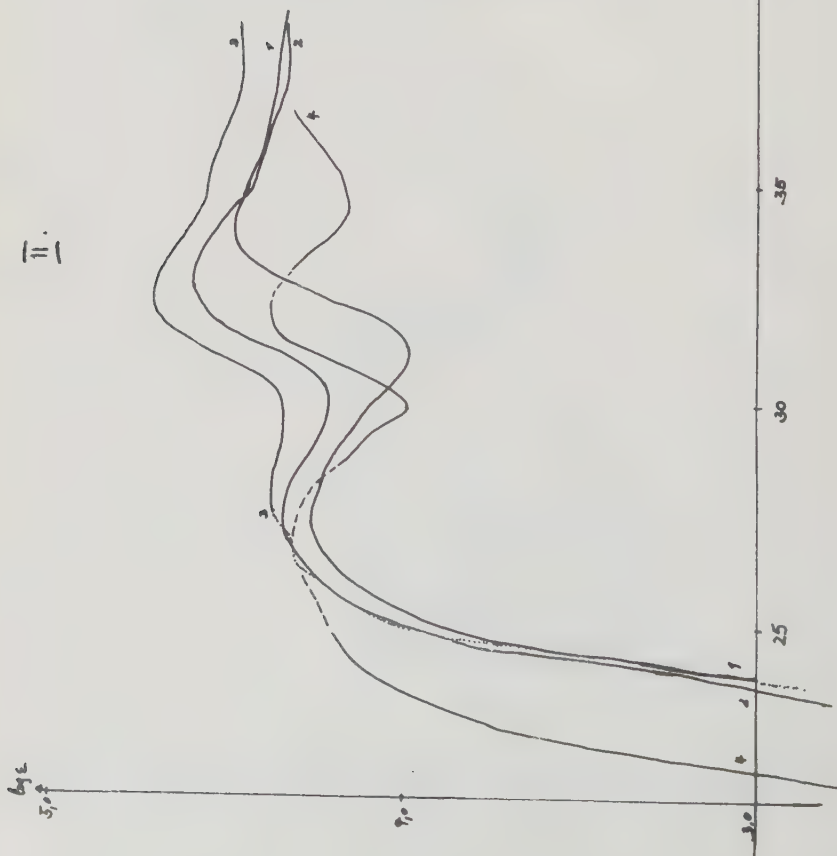
bis zu $\epsilon = 8 \cdot 10^4$, 5-Amino-2-phenyl-benztriazol ist gegen den Grundkörper um $52 \text{ m}\mu$, 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol um $74 \text{ m}\mu$ bathochrom verschoben.

Ganz allgemein läßt sich sagen, daß Substituenten die Absorptionsspektren und damit die Fluoreszenzemissionsspektren der verschiedenen Grundmoleküle einsinnig, aber nicht quantitativ vergleichbar verschieben.

Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich Frau Dr. G. V o l z sehr herzlich, ebenso Herrn P. N i c k e l für die Fluoreszenzmessungen.



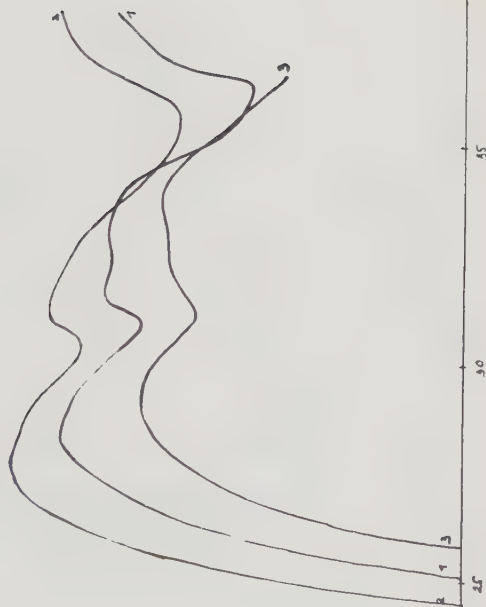
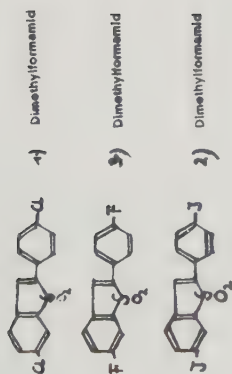
II.

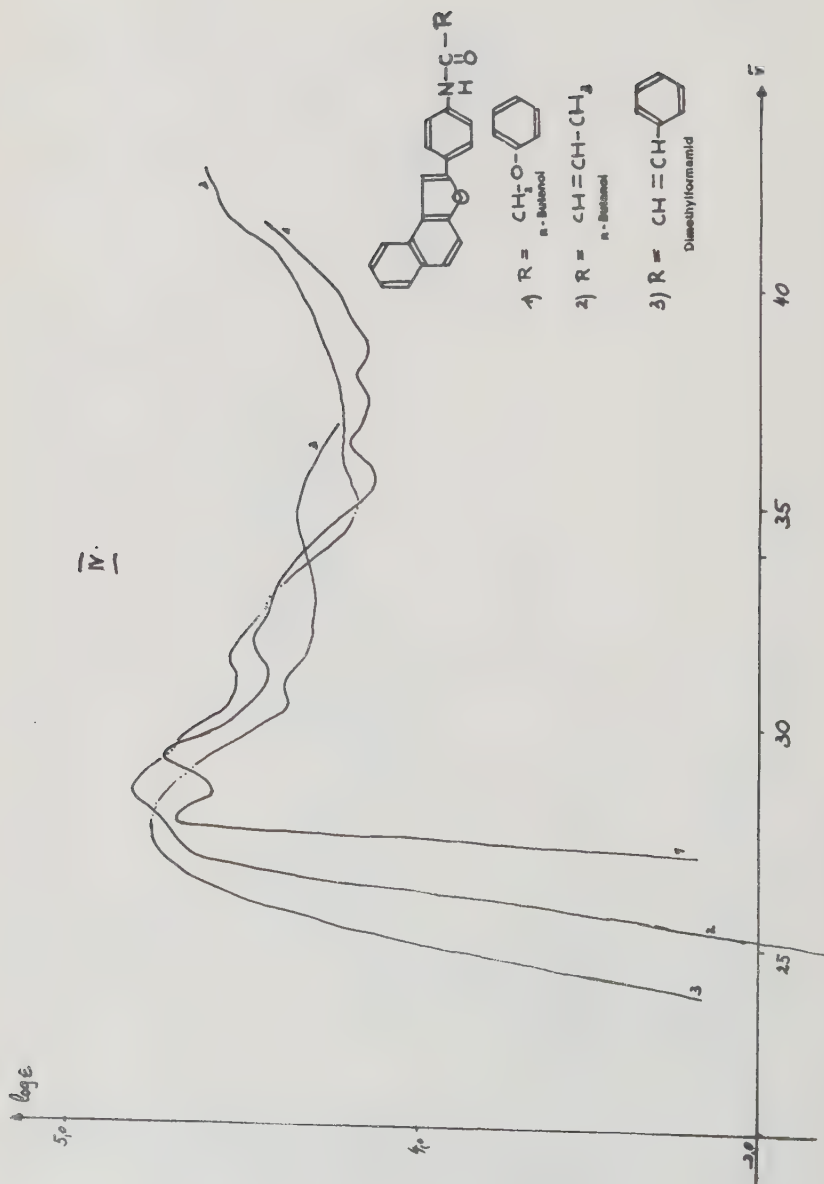


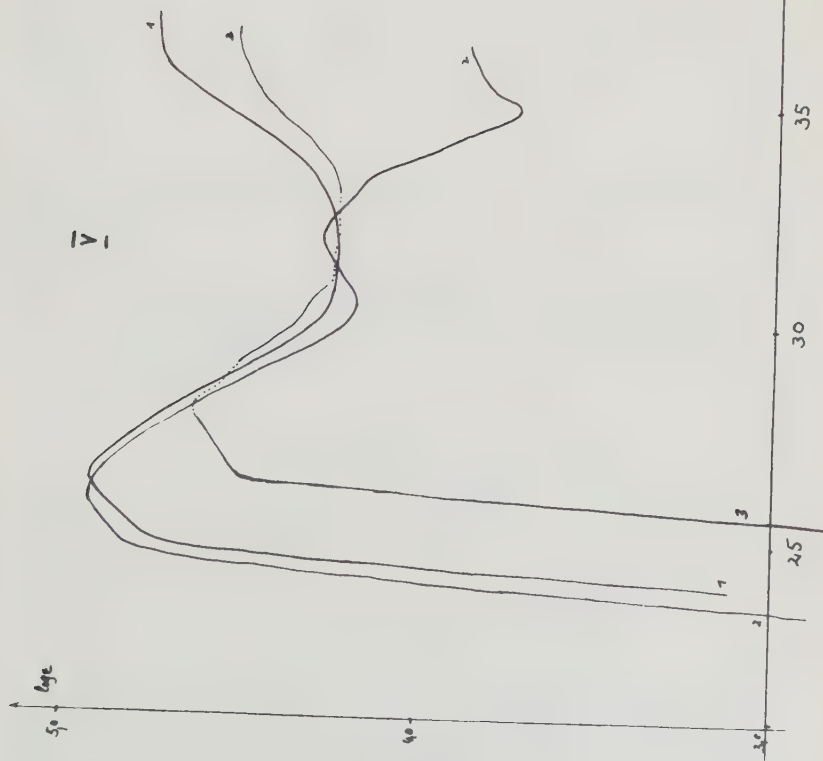
- 1) $R = N-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$ Diethylformamid
- 2) $R = N-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C_6H_5$ Dimethylformamid
- 3) $R = N-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C_6H_4-OCH_3$ Diethylformamid
- 4) $R = NH_2$ Dimethylformamid

3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0

II







1)

$R_1 = R_2 = H$
Dimethylformamid

2)

$R_1 = R_2 = CH_3$
Dimethylformamid

3)

$R_1 = H; R_2 = Ph$
Dimethylformamid

Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen wurden bei A. B e r n h a r d t, Mülheim (Ruhr), ausgeführt.- Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden bis 100°C im T h i e l e - Apparat mit Schwefelsäurefüllung und von $100-320^{\circ}\text{C}$ im Kupferblock nach L i n d s t r ö m ermittelt. Oberhalb 320°C benutzte man einen Aluminiumblock mit einer Bohrung für ein Quecksilberthermometer des Meßbereichs von $0-630^{\circ}\text{C}$.- Die UV-Spektren wurden mit einem ZEISS-Spektralphotometer, M4Q, aufgenommen.- Für die Chromatographie an Aluminiumoxid wurde stets Aluminiumoxid "MERCK" nach B r o c k m a n n verwendet.

Teil I

Darstellung von substituierten 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxiden.

- A) Darstellung von 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxiden durch Ringschluß aus Aryl-arylacyl-sulfiden und anschließende Oxydation zu den entsprechenden 1.1-Dioxiden.

1) 2-Phenyl-thionaphthen 1,2,3,4).

Phenyl-phenacyl-sulfid 1,2,3,4): In einem 2 Liter Dreihalskolben mit Rühraufsatz und Rückflußkühler löste man in 180 ml Methanol 13.8 g (0.6 g Atom) Natrium. Dazu goß man 66 g (0.6 Mol) Thiophenol und ließ bei einer Temperatur des Gemisches von $20-30^{\circ}$ unter Rühren im Verlauf von $1/4$ Stde. eine kalt bereitete Lösung von 92,4 g (0.6 Mol) ω -Chlor-acetophenon in $1/4$ l Methanol zutropfen. Das Reaktionsgemisch erhitze sich, wobei aus der allmählich gelb werdenden Lösung sich Natriumchlorid abschied. Man ließ $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß kochen und rührte das abgekühlte Reaktionsgemisch in 3 l Eiswasser ein. Nach 2 Stdn. konnte das Reaktions-

produkt abgenutscht werden. Beim Umlösen aus etwa 300 ml Methanol kristallisierten 125,9 g (92 % d.Th.) Phenyl-phenacyl-sulfid in Nadeln vom Schmp. 48-50°. Literaturangabe: Schmp. 52-53°.

2-Phenyl-thionaphthen: In einem 2 Liter Dreihalskolben mit Rühraufsatz und Rückflußkühler wurden 166 g (1.25 Mol) AlCl_3 in 300 ml Chlorbenzol (Chlorbenzol aufbewahrt über P_2O_5) suspendiert. Unter mechanischem Rühren wurde diese Suspension auf dem Drahtnetz auf 70° erwärmt und in 15 Min. die Lösung von 114,1 g (0,5 Mol) Phenyl-phenacyl-sulfid in 100 ml Chlorbenzol zugetropft; anschließend wurde die intensiv rotbraune Lösung 1 1/2 Stdn. lang auf 90-100° erwärmt. Es entwickelte sich lebhaft Chlorwasserstoff. Man kühlte auf 40-50° und zersetzte das Reaktionsgemisch durch Zutropfen von 150 ml Salzsäure konz. ($d=1,18$). Unter spontaner Wärmeentwicklung fiel ein gelbweisser, voluminöser Niederschlag aus und Chlorwasserstoff entwich in Schwaden. Es wurden dann 200-400 ml Chloroform zugegeben und soviel Wasser (bis zu einem Liter), daß sich die organisch, braune Phase nach unten absetzte und der Niederschlag sich löste. Die Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und etwa dabei ausgefallenes Produkt mit Chloroform in Lösung gebracht. Die wäßrige Phase wurde mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten, organischen Phasen auf etwa 500 ml i.V. eingengt. Beim Abkühlen mit fließendem Leitungswasser kristallisierte 2-Phenyl-thionaphthen in gelben, glänzenden Schuppen vom Schmp. 169-174° aus. Diese Substanz wurde abgesaugt und noch feucht mit ca. 100 ml Petroläther nachgewaschen; dann wurde das Filtrat auf 1/3 des Volumens eingengt und wie oben verfahren. Zuletzt wurde der Rest des Lösungsmittels verdampft, wobei ein brauner, schmieriger Rückstand blieb. Dieser Rückstand wurde bei 190-200°, 1-3 Torr im Luftbad (Luftbadtemp. 230-240°) rasch in einem

Schwertkolben destilliert. Durch die fraktionierte Ausfällung erhielt man Präparate verschiedener Reinheit. Es wurde aus ca. 500 ml Glykolmonomethyläther unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, wobei 73-82 g (70-78 % d.Th.) 2-Phenyl-thionaphthen vom Schmp. über 169° gewonnen wurden.

Literaturangabe: Schmp.: 174-175°. Ausbeute: 30-40 % d.Th.

2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid ⁴⁾: 52,4 g (0,25 Mol) 2-Phenyl-thionaphthen (Schmp. über 168°, farblos) wurden mit 500 ml Eisessig angeteigt, in einem 2 Liter Dreihalskolben mit Rückflußkühler übergeführt und auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. In die noch siedende Suspension ließ man 100 ml (0.88 Mol) H₂O₂ 30% in 5 Min. einfließen; dann wurde nochmals kurz zum Sieden erhitzt. Ohne weitere Wärmezufuhr ging innerhalb von 15 Min. langsam die ganze Substanz in Lösung. Nach weiteren 10 Min. fügte man unter Umschwenken 300 ml 70° warmes Leitungswasser hinzu. Es fiel eine gelbe Substanz aus, welche abgesaugt und mit handwarmem Wasser so lange nachgewaschen wurde, bis der stechende Geruch nach Peressigsäure verschwunden war. Bei der Kristallisation aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle erhielt man mehr als 42 g (70 % d.Th.) gelbes Produkt vom Schmp. 170-174°. Reines, nur mehr schwach gelbstichiges 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid, welches bei 175-176° schmolz, erhielt man bei der Chromatographie aus Benzol an Al₂O₃.

Literaturangabe: Schmp. 175-176°. Ausbeute: 87 % d.Th. vom Schmp. 164-169°.

2) 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen ⁴⁾.

(4-Chlor-phenyl)-phenacyl-sulfid ⁴⁾: 15 g (0.65 g Atom) Natrium wurden in 200 ml Methanol zu Natriummethylat gelöst. Unter mechanischem Rühren wurden 72,2 g (0.5 Mol) 4-Chlor-thiophenol in 15 Min. spatelweise in diese Lösung eingetragen. Zu dem schwach violett schimmernden Gemisch tropfte man sofort eine frisch

bereitete Lösung von 77 g (0.5 Mol) ω -Chlor-acetophenon in 200 ml Methanol. Man kochte die Mischung 1 1/2 Stdn. am Rückfluß und trug sie anschließend unter Rühren in 3 l Eiswasser ein; es schied sich eine weißgelbe Kristallmasse ab. Diese wurde i.V. über P_2O_5 getrocknet. Die Kristallisation aus Methanol ergab 120 g (92% d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 78-81,5°.

Literaturangabe: Schmp. 80-82°. Ausbeute: 89 % d.Th.

5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen: Die gerührte Mischung von 160 g (1.21 Mol) $AlCl_3$ und 500 ml über P_2O_5 getrocknetem Chlorbenzol wurde auf dem Drahtnetz langsam auf 80° erwärmt. Während des Erhitzens ließ man eine Lösung von 104 g (0.39 Mol) (4-Chlor-phenyl)-phenacyl-sulfid in 400 ml Chlorbenzol zutropfen. Das $AlCl_3$ ging dabei vollständig in Lösung und der Kolbeninhalt nahm unter deutlicher Chlorwasserstoffentwicklung eine dunkelrote Farbe an. Das Reaktionsgemisch wurde nun 1 1/2 Stdn. lang auf 105-110° erhitzt; dann ließ man abkühlen. Durch vorsichtiges Eintragen von 50 ml Salzsäure konz. wurde das Reaktionsgemisch zersetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der aber nach Zusatz von 500 ml Wasser wieder in Lösung ging. Der Kolbeninhalt wurde noch warm in einem Scheidetrichter überführt und soviel Leitungswasser zugegeben, bis sich die organische Phase nach unten abschied. Die organische Phase wurde abgetrennt und auf Eis gestellt. Nach einer Stunde konnte man die ausgefallene Substanz absaugen. 34 g goldgelb schimmernde Blättchen vom Schmp. 180-182° konnten erhalten werden. Die wässrige Phase wurde mit 200 ml Chloroform gewaschen und diese Chloroformphase mit dem Filtrat obiger Kristallisation i.V. auf die Hälfte des Volumens eingengt. Es fielen nochmals 5 g Substanz vom Schmp. 179-181° aus. Die Mutterlauge wurde nun bis zur Trockene eingengt und der braunschwarze Rückstand bei 2 Torr und 190-210° in einen Schwertkolben destilliert. Die weiße, seifenartige Substanz, welche ei-

nen starken Geruch. Das Thiophenol zeigte, wurde ab-
Eisessig umgefüllt. Man erhielt nochmals 6 g der Sub-
stanz vom Schmp. $179-182^{\circ}$. Damit wurde die Gesamtaus-
beute auf 47 % d.Th. erhöht.

Literaturangabe: Schmp. $183-184^{\circ}$. Ausbeute: 86 % d.Th.

5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid⁴⁾:

20 g (0.0817 Mol) 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen wurden
mit 50 ml Eisessig angeteigt und mit weiteren 250 ml
Eisessig in einen Rundkolben überführt; dann wurde die
Suspension am Rückfluß zum Sieden erhitzt und mit 50 ml
(0.43 Mol) H_2O_2 30% versetzt. Nach nochmaligem Erhitzen
zum Sieden lief die Reaktion ohne weitere Wärmezufuhr
ab. Binnen 10 Min. war die ganze Substanz klar in Lö-
sung gegangen. Man wartete noch 5 Min. und stellte dann
die gelbe Lösung in Eiswasser; es fielen 15 g (66,6 %
d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. $205-208^{\circ}$ aus.

Eine Probe ergab nach zwei Kristallisationen aus Atha-
nol einen Schmp. von $215-218,5^{\circ}$.

Literaturangabe: Schmp. $217-218^{\circ}$. Ausbeute: 11 % d.Th.

Versuche zur Darstellung von 5-Chlor-2-
(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid durch Nitrie-
rung aus 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid in
 H_2SO_4 konz. mit KNO_3 ergaben keine einheitliche Substanz.

3) 4.5-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen⁴⁾.

(3.4-Dichlor-phenyl)-phenacyl-sulfid⁴⁾:

9 g (0.391 g Atom) Natrium wurden in 200 ml Methanol zu
Natriummethylat gelöst; dazu gab man 54 g (0.3 Mol)
3.4-Dichlor-thiophenol, gelöst in 100 ml Methanol. Man
erhitzte das Gemisch kurz zum Sieden und ließ es dann
abkühlen. Unter mechanischem Rühren wurde eine Lösung
von 46,3 g (0.3 Mol) ω -Chlor-acetophenon zugetropft;
dann kochte man den Ansatz $1\frac{3}{4}$ Stdn. lang unter Rück-
flußkühlung am Wasserbad und rührte ihn in 3 l Eiswasser
ein. Die Ausbeute betrug 85 g (95,5 % d.Th.), der

war 52-53°.

Literaturangabe: Schmp. 52-55°.

4.5-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen: 10 g (0.034 Mol) (3.4-Dichlor-phenyl)-phenacyl-sulfid wurden in Polyphosphorsäure - dargestellt aus 40 ml Phosphorsäure ($d=1.7$) und 70 g P_2O_5 - eingetragen und 3 Stdn. lang im Ölbad (Ölbadtemperatur 160-180°) gerührt. Die gelbbraune Masse wurde in 200 ml Wasser eingetragen und das abgeschiedene, schmierige Produkt in Äther aufgenommen. Die Ätherphase wurde 4 mal mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers i.V. blieb ein dunkelbrauner, zäher Rückstand, der im Kugelrohr bei 3-4 Torr und 205-215° destilliert wurde. Es ging eine gelbe Flüssigkeit über, die langsam zu einer weißgelben Kristallmasse erstarrte. Aus Äthanol kristallisierten 5,5 g (66,5 % d.Th.) weiße Kristallnadeln vom Schmp. 119-120°. Ein Mischschmp. mit der Literatursubstanz gab keine Depression. ($\lambda_{Max.1} = 303, \epsilon = 2,2 \times 10^4$; $\lambda_{Min.1} = 275, \epsilon = 0,83 \times 10^4$). Literaturangabe: Schmp. 119-120,5°. Ausbeute: 66,5 %.

4.5-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid: 3,4 g (0.0122 Mol) 4.5-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen wurden in 100 ml Eisessig am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml H_2O_2 30% ließ man den Ansatz 10 Min. lang sieden; dann gab man 200 ml heißes Wasser zu und filtrierte den ausgefallenen, gelbweißen Niederschlag ab. Nach 5 Kristallisationen, zweimal aus Eisessig und dreimal aus Äthanol, schmolz diese Verbindung bei 229,5-230,5°.

($\lambda_{Max.1} = 351, \epsilon = 1,1 \times 10^4$; $\lambda_{Min.1} = 285,5, \epsilon = 0,2 \times 10^4$). 4,287 mg Substanz: 8,55 mg CO_2 ; 0,99 mg H_2O .

$C_{14}H_8Cl_2O_2S$ (311,19)	Ber.: C 54.03 %	H 2.59 %
	Gef.: C 54.43 %	H 2.58 %

4) 5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen.

5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen:

Zu der gerührten Mischung von 27 g (0.166 Mol) AlCl_3 und 67 ml trockenem Chlorbenzol ließ man eine Lösung von 20 g (0.067 Mol) (3.4-Dichlor-phenyl)-phenacyl-sulfid in 67 ml Chlorbenzol zutropfen; dann wurde 3 Stdn. lang auf 95° erwärmt, wobei das AlCl_3 mit roter Farbe in Lösung ging und sich HCl -Gas entwickelte. Das Gemisch wurde durch vorsichtige Zugabe von 35 ml Salzsäure konz. und 250 ml Wasser zersetzt. Nach Überführung des Kolbeninhaltes in einen Schütteltrichter wurde soviel Chloroform zugegeben, daß sich die braune, organische Phase unten absetzte. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase 3 mal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 sicc. getrocknet und auf etwa $\frac{4}{5}$ des Volumens i.V. eingeeengt; beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab fielen gelbe Kristalle, welche man auf einer Nutsche sammelte und mit Petroläther nachwusch. Die Mutterlauge wurde nun auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeeengt und wie oben behandelt. Aus Glykolmonomethyläther kristallisierten 3 g (16 % d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. $220-222^\circ$. Die Analysenprobe hatte nach zwei Kristallisationen aus einem Gemisch von Eisessig-Dime'hylformamid (90 Vol.T. + 10 Vol.T.) einen Schmp. vom $222-224^\circ$. ($\lambda_{\text{Max.1}} = 309, \epsilon = 2,6 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 278,5, \epsilon = 1,0 \times 10^4$).

4,094 mg Substanz: 9,10 mg CO_2 ; 1,03 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$ (279,19)	Ber.: C 60.22 %	H 2.88 %
	Gef.: C 60.66 %	H 2.82 %

5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen-

1.1-dioxid: 5,4 g (0.019 Mol) 5.6-

Dichlor-2-phenyl-thionaphthen wurden mit 30 ml Eisessig angeteigt und mit weiteren 120 ml in einen Rundkolben überführt. Die gelbe Suspension wurde am Rückfluß zum Sieden erhitzt, mit 10 ml (0.088 Mol) H_2O_2 30% und 1 Tropfen H_2SO_4 konz. versetzt und wieder zum Sieden erhitzt. Es entstand langsam eine klare, gelbe Lösung. Nach 5 Min. versetzte man die Reaktionslösung mit 100 ml heißem Wasser; dabei fiel eine feine, gelbe Substanz aus, welche abfiltriert und mit Wasser sorgfältig gewaschen wurde. 5 g dieses Rohproduktes wurden aus 75 ml Eisessig unter Zusatz von 3 ml Dimethylformamid umgefällt. Es kristallisierten 4,5 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. $268-269^\circ$ (76,2 % d.Th.). Zur Analyse wurde eine Probe aus dem gleichen Gemisch kristallisiert. Der Schmp. war dann $276-277^\circ$.

($\lambda_{\text{Max.1}}=346$, $\epsilon=1,1 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=328$, $\epsilon=1,0 \times 10^4$;

$\lambda_{\text{Max.2}}=323$, $\epsilon=1,09 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}}=285$, $\epsilon=0,4 \times 10^4$).

4,317 mg Substanz: 8,68 mg CO_2 ; 0,95 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ (311,19) Ber.: C 54,03 % H 2,59 %

Gef.: C 54,19 % H 2,43 %

Versuche zur Darstellung von 5.6-Dichlor-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid durch Nitrierung von 5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid in H_2SO_4 konz. mit KNO_3 ergaben stets nicht zu trennende Gemische.

5) 2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen.

Phenyl-4-(brom-phenacyl)-sulfid:

5 g (0.217 g Atom) Natrium wurden in 200 ml Methanol zu Natriummethylat gelöst. Man fügte die Lösung von 22 g (0.2 Mol) Thiophenol und die Aufschwemmung von 54 g (0.2 Mol) ω -Brom-4-brom-acetophenon in Methanol zu und kochte die Mischung 1/2 Stde. am Wasserbad unter Rückfluß; dann wurde in 2 l Wasser eingetragen. Die zuerst schmierige, ölige Masse wurde nach 2 Stdn. kristallin und konnte filtriert werden. Nach 2 Kristallisationen aus Methanol betrug die Ausbeute 52 g (84,5 % d.Th.) an gelben Kristallen vom Schmp. 64-65°.

2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen:

9 g (0.03 Mol) Phenyl-(4-brom-phenacyl)-sulfid wurden mit 15 g (0.114 Mol) $AlCl_3$ und 200 ml Chlorbenzol bei einer Temperatur von 100° 1 Stde. lang gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 2-Phenylthionaphthen. Das Rohprodukt wurde einmal mit Kohle aus Eisessig kristallisiert und brachte 4,2 g (49,5 % d.Th.) schwach gelbe Schuppen vom Schmp. 209-212°. Die Analysenprobe vom Schmp. 212-213° wurde erhalten, indem nochmals aus Eisessig kristallisiert und dann die benzolische Lösung an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm; Durchmesser 2 cm) chromatographiert wurde.

4,282 mg Substanz: 9,12 mg CO_2 ; 1,12 mg H_2O .

$C_{14}H_9BrS$ (289,19)	Ber.: C 58,14 %	H 3,13 %
	Gef.: C 58,12 %	H 2,93 %

2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen-
1.1-dioxid: 1 g (0.00346 Mol)

2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen wurden mit 8 ml (0.075 Mol) H_2O_2 30% in 25 ml Eisessig 10 Min. lang am Rückfluß gekocht und dann mit 150 ml heissem Wasser versetzt. Es schied sich eine gelbe Substanz ab, die einmal aus Ameisensäure kristallisiert, 0,6 g (54 % d.Th.) gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 167-168° ergab. Zur Analyse wurde eine Probe in Benzol gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm; Durchmesser 1 cm) chromatographiert. Der Schmp. stieg auf 168-169° an. Die Substanz fluoreszierte in Benzol gelöst hellblau.

($\lambda_{Max.1}$ = 339, ϵ = $1,5 \times 10^4$; $\lambda_{Min.1}$ = 274, ϵ = $0,36 \times 10^4$)

4,281 mg Substanz: 8,28 mg CO_2 ; 1,07 mg H_2O .

$C_{14}H_9BrO_2S$ (321,29) Ber.: C 52,35 % H 2,82 %
Gef.: C 52,78 % H 2,80 %

6) Versuche zur Darstellung von 4.5.7-
Trichlor-2-phenyl-thionaphthen.

(2.4.5-Trichlor-phenyl)-phenacyl-
sulfid: 21,3 g (0.1 Mol) 2.4.5-

Trichlor-thiophenol vom Schmp. 108-111° wurden in 300 ml Methanol gelöst und zu einer aus 3 g (0.13 g Atom) Natrium und 100 ml Methanol frisch bereiteten Natriummethylatlösung gerührt; dann erhitzte man kurz zum Sieden. Zu der abgekühlten Mischung gab man eine Lösung von 15,4 g (0.1 Mol) ω -Chloracetophenon in 100 ml Methanol. Das ungelöste 2.4.5-Trichlor-thiophenol ging dabei in Lösung. Nach 1 3/4 stündigem Kochen am Rückfluß wurde die rote Lösung in 3 l Wasser gerührt. Es fiel eine gelbe, körnige Masse aus, die nach 2 Kristallisationen aus Methanol 21 g (87,3 % d.Th.) weiße, filzige Nadeln vom Schmp. 97-98° ergab.

Versuche zur Darstellung von 4.5.7-Trichlor-2-phenyl-thionaphthen:

- a) Ringschluß in AlCl_3 -Chlorbenzol: 9,9 g (0.03 Mol) (2.4.5-Trichlor-phenyl)-phenacyl-sulfid in 100 ml Chlorbenzol gelöst wurden innerhalb von 15 Min. zu der gerührten Mischung von 13 g (0.1 Mol) AlCl_3 und 100 ml Chlorbenzol gegeben. Der Ansatz wurde $1 \frac{3}{4}$ Stdn. lang auf 110° erhitzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man Ausgangsprodukt zurück.
- b) Ringschluß in Polyphosphorsäure: 9,9 g (0.03 Mol) (2.4.5-Trichlor-phenyl)-phenacyl-sulfid wurden in sirupöser Phosphorsäure - bereitet aus 40 ml Phosphorsäure ($d=1.7$) und 70 g P_2O_5 - 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. lang bei 185° im Ölbad gerührt. Man goß die braune Mischung dann in 300 ml Wasser ein, nahm den graubraunen Niederschlag mit Äther auf, wusch die Ätherphase 3 mal mit Wasser und trocknete über CaCl_2 . Nach dem Abdampfen des Äthers i.V. wurde der braune Rückstand 2 mal aus Eisessig umgefällt, wobei aber wieder Ausgangsprodukt vom Schmp. 98° anfiel.
- c) Ringschluß in wasserfreier Flußsäure: 12 g (0.036 Mol) fein gemörsertes (2.4.5-Trichlor-phenyl)-phenacyl-sulfid wurden in einer Stahlbombe mit 150 ml wasserfreier Flußsäure übergossen und 24 Stdn. bei Raumtemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Beim Aufarbeiten dieses Ansatzes bekam man wieder Ausgangsprodukt vom Schmp. $98-99^\circ$.

7) 5.6-Dimethyl-2-phenyl-thionaphthen ⁴⁾.

5.6-Dimethyl-2-phenyl-thionaphthen:

Die gerührte Mischung von 25,5 g (0.1 Mol) (3.4-Dimethyl-phenyl)-phenacyl-sulfid ⁴⁾, 40 g (0.305 Mol) AlCl_3 in 200 ml Chlorbenzol wurde 1 3/4 Stdn. lang bei einer Temperatur von 95-100° gehalten; dann wurde wie bei 2-Phenyl-thionaphthen aufgearbeitet. Die Rohsubstanz wurde 2 mal aus Eisessig, einmal unter Zusatz von Aktivkohle, umgefällt. Die Ausbeute betrug 6,8 g (28,5 % d.Th.) an weißen Kristallen vom Schmp. 194-195,5°. Der Mischschmp. mit der Literatursubstanz ergab keine Depression. Literaturangabe: Schmp. 195-196°. Ausbeute: 38 % d.Th.

Versuche zur Darstellung von 5.6-Dimethyl-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid durch Nitrierung von 5.6-Dimethyl-2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid in H_2SO_4 konz. mit KNO_3 ergaben keine einheitliche Substanz.

8) Versuche zur Darstellung von 2-(3'-Nitro-phenyl)-thionaphthen.

a) Ringschluß in AlCl_3 -Chlorbenzol:

Zu der gerührten Mischung von 13 g (0.1 Mol) AlCl_3 in 200 ml Chlorbenzol gab man tropfenweise die Lösung von 10 g (0.0365 Mol) Phenyl-(3-nitro-phenacyl)-sulfid in 100 ml Chlorbenzol. Beim Erwärmen ging zunächst langsam das AlCl_3 mit roter Farbe in Lösung, bei 50° fiel dann aber eine schwarze, klebrige Masse aus, die sich an der Gefäßwand festsetzte. Es war nicht möglich, dieses Produkt aufzuarbeiten.

b) Ringschluß in Polyphosphorsäure:

Rührte man 10 g (0.0365 Mol) Phenyl-(3-nitro-phenacyl)-sulfid 3 Stdn. lang in einem Gemisch aus 40

ml Phosphorsäure und 70 g P_2O_5 bei 190° im Ölbad, so entstand wieder ein schwarzes, klebriges Produkt, welches nur in Dimethylformamid löslich war, und sich weiterer Reinigung widersetzte.

B) Darstellung von 2-(4'-Vinyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid durch Bromierung von 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid und anschließende HBr-Abspaltung.

2-(4'- α -Bromäthyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid: 2,4 g (0.009 Mol) 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid ¹⁵⁾ wurden in 75 ml Tetrachlorkohlenstoff heiß gelöst und nach Zugabe von 1,59 g (0.009 Mol) Bromsuccinimid und 0,1 g Dibenzoylperoxid 15 Min. lang im Wasserbad bei 95° und anschließend 5 Min. lang über freier Flamme erhitzt. Succinimid ³⁸⁾ hatte sich an der Gefäßwand als kristalliner Ring abgeschieden. Man kochte das Gemisch mit einer Spatelspitze Aktivkohle auf und filtrierte dann vom Ungelösten ab. Aus dem Filtrat kristallisierten 2,6 g (83,0 % d.Th.) feine gelbe Nadeln vom Schmp. $139-142^\circ$ aus. Nach einer weiteren Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff erhielt man 2,2 g vom gleichen Schmelzpunkt.

157 mg dieser Substanz wurden in 5 ml Chinolin 20 Min. lang gekocht und nach dem Neutralisieren mit $2n-H_2SO_4$ durch potentiometrische Titration die Menge an abgespaltenem Bromwasserstoff bestimmt.

38) L. H o r n e r und E. H. W i n k e l m a n
Angew.Chem. 71, 349 (1959).

Verbrauch: 4,7 ml n/10 AgNO_3 -Lösung. Faktor: 1,055.

Ber.: 22,8 % Br.

Gef.: 23,8 % Br.

2-(4'-Vinyl-phenyl)-thionaphthen-

1.1-dioxid: 7,5 g (0.0215 Mol) 2-(4'- α -Bromäthyl-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden in 50 ml Chinolin 15 Min. lang auf 180° erwärmt und dann in 200 ml 2n- H_2SO_4 eingetragen; es fiel eine braune, schmierige Substanz aus. Man nahm dieses Produkt in Benzol auf, wusch die gelbe Lösung 2 mal mit verd. H_2SO_4 und chromatographierte an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 5 cm, Durchmesser 2 cm). Der Abdampfrückstand ergab nach einer Kristallisation aus Methanol 3,9 g (67,8 % d.Th.) feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 144-146°. Zwei weitere Kristallisationen aus Methanol veränderten den Schmp. nicht mehr.

4,162 mg Substanz: 10,84 mg CO_2 ; 1,67 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (268,31) Ber.: C 71,62 % H 4,50 %

Gef.: C 71,08 % H 4,49 %

39) D. Hall, J. Ladbury, M. Leslie
and E. Turner, J.chem.Soc.(London)
1956, 3475.

C) Darstellung von substituierten 2-Aryl-
thionaphthen-1.1-dioxiden durch Nitrierung
von 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxiden.
Reduktion der Nitroverbindungen zu Amino-
verbindungen und Umsetzung der Aminover-
bindungen.

1) 6-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaph-
then-1.1-dioxid ⁶⁾: 61 g (0.25 Mol)

2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid vom Schmp. 170-175° wurden mit 200 ml konz. H_2SO_4 in einer Reibschale klümpchenfrei angeteigt und mit weiteren 100 ml H_2SO_4 konz. in ein Becherglas übergeführt. Unter Kühlung in einem Topf mit Leitungswasser gab man zu der braunschwarzen Lösung portionsweise 60 g (0.595 Mol) KNO_3 ; dabei wurde die Lösung dunkler, es entwickelten sich nitrose Gase und die Temperatur stieg auf ca. 42° an. Nach 10 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die nun viskose Lösung in 3 l Leitungswasser eingetragen. Das Nitroprodukt fiel in gelbbraunen Schwaden aus. Nach mehrstündigem Stehen saugte man ab und wusch die Substanz säurefrei. Nach dem Trocknen i.V. über P_2O_5 erhielt man 59 g Rohprodukt vom Schmp. 200-250°. 20 g dieser Substanz wurden aus einer Mischung von Eisessig - Dimethylformamid (100 Vol.T. + 100 Vol.T.) unter Zusatz von Aktivkohle kristallisiert. Man bekam 27 g (32,5 % d.Th.) gelbbraune Kristallschuppen vom Schmp. 295-309°. Literaturangabe: Schmp. 315-317°.

In einem weiteren Versuch wurde statt KNO_3 $NaNO_3$ verwendet. Die Reaktion verlief dann weniger stürmisch.

6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thio=
naphthen-1.1-dioxid⁶⁾: 10 g (0.03

Mol.) 6-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 300 ml Eisessig, 120 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und 300 ml konz. Salzsäure unter mechanischem Rühren 45 Min. lang am Rückfluß gekocht; dabei ging zunächst fast die ganze Substanz in Lösung und es fiel sofort eine gelbe, körnige Substanz aus. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und das gelbweiße, körnige Hexachlorostannat mit 50 ml Eisessig nachgewaschen. Das noch feuchte Zinnsalz wurde in einer Reibschale mit 4n-NaOH angeteigt, mit 160 ml 4n-NaOH in ein Becherglas überführt und 15 Min. lang auf 50° erwärmt. Die gelborange gefärbte Base wurde abgesaugt, zuerst mit 50 ml 4n-NaOH und dann mit Wasser alkalifrei gewaschen. Nach dem Trocknen über P_2O_5 i.V. erhielt man 7,1 g (87 % d.Th.) vom Schmp. $247-249^\circ$.

$\lambda_{\text{Max.1}} = 431, \epsilon = 2 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 375, \epsilon = 0,75 \times 10^4$
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 341, \epsilon = 2,4 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 285,5, \epsilon = 0,25 \times 10^4$

Literaturangabe: Schmp. $250-252^\circ$.

6-Benzoylamino-2-(4'-benzoylamino-
phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid:

2 g (0.0073 Mol) 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 10 ml Benzoylchlorid 10 Min. lang zum Sieden erhitzt. Die braune Lösung wurde nun in 300 ml n-NaOH eingerührt, wobei eine gelbe Substanz in Schwaden ausfiel. Diese Aufschwemmung wurde 10 Min. lang bei 40° gehalten und dann abfiltriert. Aus einem Gemisch Glykolmonomethyläther / Dimethylformamid (1:1) umkristallisiert erhielt man 2,1 g (60 % d.Th.) einer blaßgelben, feinkristallinen Substanz, welche bei $358-364^\circ$ schmolz.

Zur Analyse wurde eine Probe noch 2 mal aus obigem Lösungsmittelgemisch kristallisiert und hatte dann einen Schmp. von 356-358°.

($\lambda_{\text{Max.1}}=393, \epsilon = 3,2 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=346, \epsilon = 1,37 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}}=320, \epsilon = 2,9 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}}=290,5, \epsilon = 1,8 \times 10^4$).

4,184 mg Substanz: 10,56 mg CO₂ ; 1,64 mg H₂O.

Rückstand 0,102 mg weiß.

C₂₈H₂₀N₂O₄S (480,52) Ber.: C 69,98 % H 4,19 %

Gef.: C 68,88 % H 4,39 %

6-(p-Methoxy-benzoylamino)-2-[4'-
(p-methoxy-benzoyl-amino)-phenyl]-
thionaphthen-1.1-dioxid: 2 g

(0.0073 Mol) 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 15 ml p-Methoxy-benzoylchlorid (91 % BAYER), welches man aus der Pipette langsam am Rande des Reaktionskolbens in das Reaktionsgemisch einlaufen ließ, 10 Min. lang zum Sieden erhitzt. Die braune Lösung trug man in 300 ml n-NaOH ein und erwärmte diese Suspension 10 Min. lang auf 40°; dann wurde abfiltriert und mit 50 ml Methanol nachgewaschen.

Die gelbe Substanz wurde im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Rohausbeute: 2,4 g, Schmp. 335-340°. Nach der ersten Kristallisation aus einem Gemisch Glykolmonomethyläther / Dimethylformamid (1:1) betrug die Ausbeute 2 g (51,0 % d.Th.), der Schmp. 342-343°.

Zur Analyse wurde noch 2 mal aus obigem Lösungsmittel umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 343-345° stieg. Die Substanz war leuchtend gelb und sehr feinkristallin.

($\lambda_{\text{Max.1}}=391, \epsilon = 3,38 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=346, \epsilon = 1,38 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}}=313, \epsilon = 2,7 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}}=303, \epsilon = 2,1 \times 10^4$).

4,144 mg Substanz: 10,02 mg CO₂ ; 1,67 mg H₂O.

Rückstand 0,034 mg weiß.

C₃₀H₂₄N₂O₆S (540,57) Ber.: C 66,65 % H 4,47 %

Gef.: C 65,99 % H 4,51 %

6-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thio=
naphthen-1.1-dioxid: 5,4 g (0.02

Mol) 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 10 ml Salzsäure konz. und 70 ml Wasser zum Sieden erhitzt; dann wurde bei 5-10° durch tropfenweise Zugabe von 3 g (0.044 Mol) NaNO₂ in 20 ml Wasser tetrazotiert. Zu der roten, mit Eis gekühlten Tetrazoniumsalzlösung wurde eine filtrierte Lösung von 2,8 g (0.046 Mol) Borsäure in 4 g Flußsäure (60% MERCK) gegeben. Nach 20 Min. filtrierte man die ausgeschiedenen, rötlichen Blättchen ab und wusch sie mit 50 ml eisgekühltem Äthanol und 50 ml Äther. Die Ausbeute betrug 5,6 g (60% d.Th.), der Zersetzungspunkt lag bei 138°. Dieses Tetrazoniumborfluorid trocknete man 2 Tage lang i.V. über Schwefelsäure konz. Zur thermischen Zersetzung wurde ein 100 ml Schliffkölbchen benutzt, welches über eine mit 10 % NaOH gefüllte Vorschaltflasche mit der Wasserstrahlpumpe verbunden war. Durch leichtes Fächeln mit der offenen Flamme brachte man die Zersetzung in Gang. Bortrifluorid entwich in Schwaden. Der schwarze Rückstand wurde im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Die gelbe, blau fluoreszierende Benzollösung wurde nach dem Einengen an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 5 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Nach 2 Kristallisationen aus Äthanol erhielt man 1,2 g (23 % d.Th.) zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 180,5-182,5°.

4,333 mg Substanz: 9,64 mg CO₂ ; 1,20 mg H₂O.

C₁₄H₈F₂SO₂ (278,26) Ber.: C 60,43 % H 2,89 %
Gef.: C 60,71 % H 3,10 %

6-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid⁸⁾: 13,5 g

(0.05 Mol) 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 30 ml konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt, mit 500 ml Wasser versetzt und bei 5-10° mit einer Lösung von 6,9 g (0.1 Mol) NaNO₂ in 30 ml Wasser tetrazotiert. Die Tetrazoniumsalz-Lösung wurde in schnellem Flusse in eine Lösung von 15 g Kupfer-(I)-chlorid in 100 ml HCl konz. und 200 ml Wasser eingetragen. Es trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Man erwärmte auf 60° bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Die braune, ausgefallene Masse wurde im Soxhlet-Apparat mit Benzol extrahiert und die blau fluoreszierende Extraktionslösung an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Nach drei Kristallisationen aus einem Gemisch von Äthanol / Dimethylformamid (10:1) erhielt man 1 g (6,4 % d.Th.) einer gelben, kristallinen Substanz vom Schmp. 246-248°. Der Mischschmp. mit der Literaturverbindung ergab keine Depression.

($\lambda_{\text{Max.1}}=352, \epsilon=1,34 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=323, \epsilon=0,8 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}}=317, \epsilon=1,0 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}}=277,5, \epsilon=0,45 \times 10^4$).

Literaturangabe: Schmp. 247-248,5°.

6-Jod-2-(4'-jod-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid: 2,7 g (0.01 Mol) 6-Ami-

no-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden in einer Mischung von 12 ml H₂SO₄ und 50 ml Wasser aufgeköcht; dann wurde bei 0-10° durch Zutropfen einer Lösung von 2,5 g (0.036 Mol) NaNO₂ in 10 ml

Wasser tetrazotiert. Der Überschuß an salpetriger Säure wurde mit Harnstoff zerstört. Die Tetrazoniumsalzlösung ließ man in schnellem Flusse zu einer stark schwefelsauren Lösung von 5 g KJ in 100 ml Wasser fließen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmte man die Mischung zum Sieden und filtrierte das ausgefallene, braunschwarze Produkt ab. Nach 3 Kristallisationen, 1 mal aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle, ein weiteres Mal aus Eisessig und einmal aus Äthanol, bekam man 2,5 g (51 % d.Th.) gelbe, feine Kriställchen vom Schmp. 292-293,5°.

($\lambda_{\text{Max.1}}=364, \epsilon=1,87 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=330, \epsilon=1,2 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}}=323, \epsilon=1,5 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}}=285,5, \epsilon=0,65 \times 10^4$).

4,10 mg Substanz: 5,17 mg CO₂ ; 0.61 mg H₂O.

C₁₄H₈J₂SO₂ (494,10) Ber.: C 34,03 % H 1,63 %
 Gef.: C 34,41 % H 1,66 %

2) 5-Chlor-6-nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid:

Löste man 5,4 g (0.02 Mol) 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid in 50 ml H₂SO₄ konz. und gab 3,5 g (0.04 Mol) fein gemörseretes NaNO₃ zu, so erwärmte sich das Gemisch auf 60°. Die dunkle Lösung ließ man 5 Min. lang in einem Wasserbad bei einer Temperatur von 50-60° stehen und rührte sie nach 3 Stdn. in 1 l Wasser ein. Es entstand ein gelbgrauer Niederschlag, welcher nach 4 Kristallisationen aus Eisessig einen Schmp. von 289,5-290,5° hatte. Die Ausbeute betrug 4,7 g (64,2 % d.Th.).

($\lambda_{\text{Max.1}}=361, \epsilon=2,39 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=299,4, \epsilon=1,28 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}}=271,5, \epsilon=1,94 \times 10^4$).

4,169 mg Substanz: 6,96 mg CO₂ ; 0,64 mg H₂O.

C₁₄H₇ClN₂O₆S (366,74) Ber.: C 45,85 % H 1,92 %
Gef.: C 45,56 % H 1,72 %

Beim Übergießen von 5,4 g 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthensulfon mit 10 ml rauchender HNO₃ (d = 1,50 , 98-100 %) bekam man unter lebhafter Entwicklung nitroser Gase eine schwarze Lösung. Diese wurde in 500 ml Wasser eingetragen, wobei ein brauner Niederschlag ausfiel. Nach 3 Kristallisationen aus Eisessig erhielt man daraus 3,3 g (45 % d.Th.) feine, gelbe Kristallnadelchen vom Schmp. 289-290°, deren Identität mit obiger Substanz durch Mischschmp. gegeben war.

5-Chlor-6-amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid: 8 g (0.0218

Mol) 5-Chlor-6-nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 80 g SnCl₂ x 2H₂O in einer Mischung von 160 ml konz.Salzsäure und 200 ml Eisessig 1/2 Stde. lang unter Rückfluß gekocht. Zunächst löste sich die ganze Substanz, nach einiger Zeit fiel aber ein körniger Niederschlag aus. Das Hexachlorostannat wurde mit 4n-NaOH zersetzt, wobei man 2,8 g (42 % d. Th.) einer gelborangefarbenen Base vom Schmp. 265-271° bekam; diese zeigte in Benzol eine intensive, gelbgrüne Fluoreszenz.

5-Chlor-6-acetylamino-2-(4'-acetyl-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid: 2,8 g (0.0085 Mol) 5-Chlor-

6-amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden in 75 ml Essigsäureanhydrid mit 1 Tropfen konz. H₂SO₄ eine Stunde lang am Rückfluß gekocht. Das Essigsäureanhydrid wurde mit 200 ml Leitungswasser zersetzt. Man erhielt nach dem Abfiltrieren eine gelbbraune Substanz, die mit Wasser frei von Essigsäure ge-

waschen wurde. Rohausbeute: 3,1 g (97 % d.Th.), Schmp. 310-317°. Zur Analyse wurde 4 mal aus Nitrobenzol-Toluol (2:1) kristallisiert. Es entstanden intensiv zitronengelbe, sehr feine, schuppige Kristalle vom Schmp. 323-325°.

($\lambda_{\text{Max.1}}=379, \epsilon = 2,1 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=347, \epsilon = 1,2 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}}=338, \epsilon = 1,4 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}}=298,5, \epsilon = 0,4 \times 10^4$).

4,272 mg Substanz: 8,74 mg CO₂ ; 1,49 mg H₂O.

C₁₈H₁₅Cl N₂O₄S (390,85) Ber.: C 55,32 % H 3,86 %
 Gef.: C 55,83 % H 3,90 %

3) 4.5-Dichlor-6-nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxi:

Das Gemisch von 1,9 g (0.0061 Mol) 4.5-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxi', 30 ml H₂SO₄ konz. un 1,5 g (0.0167 Mol) fein gemörsertem NaNO₃ ließ man bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschwenken 1 Stde. lang stehen; beim Einrühren in 200 ml Wasser fiel ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus, der dreimal aus Glykolmonomethyläther umkristallisiert wurde. Man bekam 0,9 g (36 % d.Th. orangegelbe, körnige Kristalle vom Schmp. 320-321°.

($\lambda_{\text{Max.1}}=362, \epsilon = 2,28 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=298,5, \epsilon = 0,97 \times 10^4$).

4,322 mg Substanz: 6,69 mg CO₂ ; 0,62 mg H₂O.

C₁₄H₆Cl₂N₂O₆S (401,19) Ber.: C 41,90 % H 1,50 %
 Gef.: C 42,24 % H 1,61 %

4) Versuche zur Darstellung von 5-Chlor-4.7-dimethyl-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid:

3 g (0.01 Mol) 5-Chlor-4.7-dimethyl-2-phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid wurden in 50 ml H_2SO_4 konz. gelöst. Das dunkle Gemisch erwärmte sich nach Zugabe von 0,85 g (0.01 Mol) NaNO_3 auf 38° . Nach einer Reaktionsdauer von 10 Min. trug man die Lösung in 500 ml Wasser ein, wobei ein voluminöser, brauner Niederschlag ausfiel. Der Schmp. war nach viermaliger Kristallisation aus einem Gemisch von Glykolmonomethyläther / Dimethylformamid (1:1) $296-297,5^\circ$.

4,413 mg Substanz: 8,76 mg CO_2 ; 1,33 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4\text{S}$ (349.8)	Ber.: C 54,94 %	H 3,45 %
	Gef.: C 54,17 %	H 3,37 %

In einem weiteren Versuch wurden 4,2 g (0.014 Mol) in 50 ml H_2SO_4 konz. mit 2 g (0.0235 Mol) NaNO_3 behandelt. Es wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet, wobei man nach 3 Kristallisationen 2 g (42 % d.Th.) goldgelber Nadeln vom Schmp. $300-301^\circ$ bekam. Durch Mischschmelzpunkt sind die Substanzen aus beiden Versuchen identisch.

4,392 mg Substanz: 8,60 mg CO_2 ; 1,30 mg H_2O .

Ber.: C 54,94 %	H 3,45 %
Gef.: C 53,81 %	H 3,71 %

D. Darstellung von 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid und Reduktion zu 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid.
Acylierung von 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen und Oxydation zu den entsprechenden 1.1-Dioxiden.

5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid:

14 g (0.0466 Mol) 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen ⁸⁾ wurden in 380 ml Propionsäure zum Sieden erhitzt. In Abständen von 10 Min. gab man insgesamt 40 ml (0.353 Mol) H₂O₂ 30% zu. Die Dauer der Oxydation betrug 45 Min. Nach dem Abkühlen gab man 100 ml heißes Wasser zu und filtrierte die ausgeschiedene, gelbe Kristallmasse ab. Man bekam 13,1 g (85 % d.Th.) gelbe Substanz vom Schmp. 288-292°. Eine Probe wurde zur Analyse 3 mal aus Propionsäure kristallisiert. Der Schmp. stieg auf 296-298,5° an.

4,128 mg Substanz: 7,65 mg CO₂ ; 0,96 mg H₂O.

C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₆ S (332,29)	Ber.: C 50,60 %	H 2,43 %
	Gef.: C 50,57 %	H 2,60 %

5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid:

13,1 g (0.0395 Mol) 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 150 g SnCl₂ x 2 H₂O, 200 ml Salzsäure konz. und 300 ml Eisessig 1/2 Stde. lang unter Rückfluß gekocht. Ein grauweißer, körniger Niederschlag wurde abfiltriert und mit 200 ml 4n-NaOH behandelt; dabei löste sich der körnige Niederschlag zu gelben Flocken. Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst und an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert; beim Eindampfen des Lösungsmittels

i.V. erhielt man 5 g (46,6 % d.Th.) orangefelbe Nadeln vom Schmp. 276-277°.

5-Acetylamino-2-(4'-acetylamino-phenyl)-thio-
naphthen-1.1-dioxid:

2 g (0.0073 Mol) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen wurden mit 50 ml Essigsäureanhydrid 20 Min. lang am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ml Leitungswasser eingetragen, das Essigsäureanhydrid zersetzte sich dabei langsam und es schied sich eine weiße Substanz ab. Versuche zur Kristallisation dieser Substanz schlugen fehl, da in allen Fällen eine feste Gallerte erhalten wurde. Man verzichtete also auf eine weitere Reinigung dieser Substanz und oxydierte sofort zum entsprechenden Sulfon.

1 g (0.0030 Mol) 5-Acetylamino-2-(4'-acetylamino-phenyl)-thionaphthen wurde in 50 ml Eisessig zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 10 ml (0.09 Mol) H_2O_2 30% 15 Min. lang in schwachem Sieden gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ml Leitungswasser eingetragen, der gelbweiße Niederschlag abfiltriert und bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Nach einmaliger Kristallisation aus Nitrobenzol erhielt man 0,48 g (46 % d.Th.) an einem gelben, feinkristallinen Produkt vom Schmp. 355-358°. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Nitrobenzol stieg der Schmp. auf 363-366° an.

($\lambda_{\text{Max.1}}=368, \epsilon=1,82 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=324, \epsilon=0,9 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}}=295, \epsilon=3,0 \times 10^4$).

4,550 mg Substanz: 10,02 mg CO_2 ; 1,83 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (356,384)	Ber.: C 60,66 %	H 4,52 %
	Gef.: C 60,1 %	H 4,50 %

5-Benzoylamino-2-(4'-benzoylamino-phenyl)-
thionaphthen:

2 g (0.0073 Mol) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 10 ml Benzoylchlorid 15 Min. lang am Rückfluß gekocht. In 300 ml n-NaOH eingetragen schied sich eine gelbbraune Fällung ab, welche nach 10 Min. langem Digerieren bei 40° abfiltriert wurde. Die Ausbeute betrug nach einmaliger Kristallisation aus Nitrobenzol 1,6 g (52 % d.Th.), der Schmp. 310-320°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Nitrobenzol kristallisiert. Die weiße, schuppige, kristalline Substanz schmolz dann bei 335-336°.

4,599 mg Substanz: 12,64 mg CO₂ ; 1,80 mg H₂O.

C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (448.52)	Ber.: C 74,98 %	H 4,49 %
	Gef.: C 75,00 %	H 4,38 %

5-Benzoylamino-2-(4'-benzoylamino-phenyl)-
1.1-dioxid:

0,8 g (0.0017 Mol) 5-Benzoylamino-2-(4'-benzoylamino-phenyl)-thionaphthen wurden in 70 ml Propionsäure zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 8 ml (0.07 Mol) H₂O₂ 30% 15 Min. lang in mäßigem Sieden gehalten. Dabei ging die Ausgangssubstanz in Lösung und das 1.1-Dioxid fiel langsam aus. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und die gelbe Substanz 3 mal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhielt eine hellgelbe, feinkristalline Substanz vom Schmp. 328-331°.

4,585 mg Substanz: 11,67 mg CO₂ ; 1,69 mg H₂O.

C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₄ S (480.52)	Ber.: C 69.98 %	H 4.19 %
	Gef.: C 69.46 %	H 4.12 %

($\lambda_{\text{Max.1}}=368$, $\epsilon=2,15 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}}=333$, $\epsilon=1,5 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}}=305$, $\epsilon=3,92 \times 10^4$).

5-(p-Methoxy-benzoylamino)-2-[4'-(p-methoxy-benzoyl-amino)-phenyl]-thionaphthen:

2 g (0.0073 Mol) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 10 ml p-Methoxy-benzoylchlorid 10 Min. am Rückfluß gekocht; dann trug man die Lösung in 200 ml n-NaOH ein und filtrierte die ausgefallene, gelb-weiße Substanz ab. Nach dreimaliger Kristallisation aus Nitrobenzol erhielt man eine schuppige, gelbweiße Substanz, welche bei 285-304° schmolz. Die Substanz schmolz nicht klar durch. Legte man sie aber bei der Temperatur von 285° frisch in den Lindström-Block ein, dann schmolz sie sofort ganz durch.

4,509 mg Substanz: 11,25 mg CO₂ ; 1,77 mg H₂O.

C₃₀H₂₄N₂O₄S (540.56) Ber.: C 70,85 % H 4,75 %
Gef.: C 68,09 % H 4,39 %

5-(p-Methoxy-benzoylamino)-2-[4'-(p-methoxy-benzoylamino)-phenyl]-thionaphthen-1.1-dioxid:

1 g (0.0019 Mol) 5-(p-Methoxy-benzoylamino)-2-[4'-(p-methoxy-benzoylamino)-phenyl]-thionaphthen wurde in 70 ml Propionsäure zum Sieden erhitzt; dann kochte man das Gemisch unter Zugabe von 8 ml (0.07 Mol) H₂O₂ 30% 15 Min. lang am Rückfluß. Die bereits während der Reaktion ausgefallenen, feinen, gelben Kristalle wurden zur Analyse 3 mal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Analysenprobe hatte einen Schmelzpunkt von 319-322°.

($\lambda_{\text{Max.1}}=356$, $\epsilon = 2,37 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Max.2}}=313$, $\epsilon = 5,1 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Min.1}}=338$, $\epsilon = 2,2 \times 10^4$).

4,270 mg Substanz: 10,51 mg CO₂ ; 1,89 mg H₂O.

C₃₀H₂₄N₂O₆S (540,56) Ber.: C 66,65 % H 4,47 %
Gef.: C 67,17 % H 4,95 %

- E) Darstellung von 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) und 3-Acetoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen durch Ringschluß aus 2-(4-Nitro-benzyl-mercapto)-phenyl-glyoxylsäure. Reduktion von 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) zu 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) und Austausch der Amino-Gruppe gegen F, Cl, J mit anschließender Decarboxylierung und Oxydation zu den entsprechenden 1.1-Dioxiden.

2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) ⁴⁾:

75 g (0.246 Mol) 2-(4-Nitro-benzyl-mercapto)-phenyl-glyoxylsäure wurden in 450 ml Essigsäureanhydrid mit 12 ml Piperidin (p.A. MERCK) 13 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann in 1 l heißes Wasser eingerührt. Die ausgefallene, braune Substanz wurde mit 10 %iger Sodalösung aufgeköcht. Dabei ging ein Teil der Substanz in Lösung und fiel nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure wieder aus. Ausbeute: 49 g (67,2 % d.Th.). Schmp. 242-255°. Nach einer Kristallisation aus Eisessig mit Kohle war der Schmp. 255-258°.

Literaturangabe: Ausbeute: 92,5 % d.Th.; Schmp.: 192-196°.

Ein alkaliunlöslicher Rückstand bestand aus

3-Acetoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen:

Es lagen 24,5 g (33,3 % d.Th.) dieses Rohprodukt vom Schmp. 200-202° vor. Nach 3 Kristallisationen aus Eisessig, 1 mal davon unter Zusatz von Aktivkohle, war der Schmp. 204-206°. Der Mischschmp. sowohl mit V ($R_1 = Cl$) als auch mit VI ($R_1 = Cl$) ergab eine gewaltige Depression. Bei der alkalischen Verseifung bekam man ein Produkt, welches sich in wässrigem Alkali mit kirschroter und in alkoholischem Alkali mit violetter Farbe löste. Dieses Produkt schmolz nach 2 Kristallisationen

aus Methanol - Wasser bei 186-188° unter Zersetzung. Es handelt sich um 3-Hydroxy-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen (VII). Für 3-Acetoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen ergab die Analyse folgende Daten:

4,335 mg Substanz: 9,72 mg CO₂ ; 1,41 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₁ NO ₄ S (313,322)	Ber.: C 61,33 %	H 3,53 %
	Gef.: C 61,19 %	H 3,64 %

2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3):

12 g (0.042 Mol) 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) wurde mit 200 ml Eisessig, 150 ml Salzsäure konz. und 130 g SnCl₂ x 2H₂O eine Stunde lang am Rückfluß gekocht; es fiel nach einiger Zeit das weisse, körnige Zinndoppelsalz aus. Dieses wurde abfiltriert und mit 100 ml Eisessig gewaschen. Die Ausbeute betrug 14,4 g an Hexachlorostannat, 9 g (83 % d.Th.) bezogen auf die freie Base.

2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen:

13,4 g (0.05 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) wurden mit 30 ml Wasser und 10 ml Salzsäure konz. angeteigt und bei 0° mit einer Lösung von 3,5 g (0,05 Mol) NaNO₂ in 10 ml Wasser diazotiert. Das Diazoniumsalz fiel als weißer Kristallbrei aus. Zu dieser Suspension gab man in kleinen Anteilen unter Rühren die Lösung von 3,5 g (0.055 Mol) Borsäure in 7,3 ml Flußsäure (60% MERCK). Das gebildete Diazoniumborfluorid wurde abgesaugt und mit Wasser, Äthanol sowie Äther gewaschen; dann trocknete man das Produkt 3 Tage lang über H₂SO₄ konz. i.V. Das feingemörserte Diazoniumborfluorid füllte man in einen 100 ml Kolben und brachte mit freier Flamme die Zersetzung in Gang. BF₃ entwich in Schwaden. Zuletzt wurde das dunkle Reaktionsprodukt zusammengeschmolzen, wobei Decarboxylierung eintrat. Die abgekühlte Schmelze wurde mit Eisessig

ausgekocht. Aus der blau fluoreszierenden Lösung kristallisierten feine, weiße Nadelchen. Nach drei weiteren Kristallisationen war der Schmp. $184-185,5^{\circ}$.

4,074 mg Substanz: 10,95 mg CO_2 ; 1,45 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{FS}$ (228,28)	Ber.: C 73,66 %	H 3,97 %
	Gef.: C 73,35 %	H 3,98 %

2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid:

500 mg (0.0022 Mol) 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen wurden mit 10 ml (0.088 Mol) H_2O_2 30% in 10 ml Ameisensäure 30 Min. lang gelinde unter Rückfluß gekocht. Es kam eine klare Lösung zustande, aus der nach 20 Min. das gewünschte Sulfon in feinen Nadelchen ausfiel. Das gelbbraune Rohprodukt wurde in Benzol gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 1 cm) chromatographiert; beim Eindampfen des Lösungsmittels i.V. blieben schwach gelbe Kristalle zurück, die bei $167-168^{\circ}$ schmolzen. Nach 2 Kristallisationen aus Eisessig war der Schmp. $171-172,5^{\circ}$.

Die Substanz fluoreszierte in Lösung hellblau.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 332$, $\epsilon = 1,17 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 263$, $\epsilon = 0,21 \times 10^4$).

4,148 mg Substanz: 9,84 mg CO_2 ; 1,27 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{FO}_2\text{S}$ (260,27)	Ber.: C 64,60 %	H 3,48 %
	Gef.: C 64,74 %	H 3,43 %

2-(4'-Jod-phenyl)-thionaphthen:

7 g (0.0261 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) wurden mit 20 ml halbkonzentrierter H_2SO_4 angeteigt und mit 600 ml Wasser zum Sieden erhitzt; dann wurde bei $0-5^{\circ}$ mit 1,8 g (0.026 Mol) NaNO_2 diazotiert. Die gelbe Diazoniumsalzlösung ließ man in schnellem Strahl zu einer Lösung von 6 g KJ in 30 ml H_2SO_4 konz. und 100 ml Wasser einfließen; dabei fiel unter Schaumbildung ein rotbrauner Niederschlag aus.

Man erhitzte kurz zum Sieden und filtrierte dann ab. Die Rohsausbeute an alkalilöslichem Produkt vom Schmp. 250-255° betrug 4,1 g (41 % d.Th.). Zur Dekarboxylierung wurden 4,1 g (0.0108 Mol) 2-(4'-Jod-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) in 50 ml Chinolin mit 1 g Kupferpulver 5 Min. lang auf 190° erwärmt. Anschließend wurde filtriert und die dunkelbraune Lösung in eine Mischung von 50 ml Salzsäure konz. und 150 ml Wasser eingetragen. Es fielen 2,1 g (58 % d.Th.) eines Rohproduktes vom Schmp. 170-190° aus. Man löste die Substanz in Benzol, filtrierte vom Ungelösten ab und chromatographierte an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm). Das rotgelbe Eluat wurde eingedampft und die ausgeschiedenen, rotbraunen Kristalle mit Petroläther auf eine Nutsche gebracht. Es konnte eine rote Lösung abgesaugt werden und am Filter blieb eine weißbraune Substanz vom Schmp. 220-222° in einer Ausbeute von 1,2 g (33 % d.Th.) zurück. Nach 3 Kristallisationen aus Eisessig war der Schmp. 233-234°.

4,083 mg Substanz: 7,52 mg CO_2 ; 1,00 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{JS}$ (336,26)	Ber.: C 50,00 %	H 2,69 %
	Gef.: C 50,26 %	H 2,74 %

2-(4'-Jod-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid:

0,5 g (0.00149 Mol) 2-(4'-Jod-phenyl)-thionaphthen wurden in 50 ml Eisessig mit 2 ml (0.0176 Mol) H_2O_2 30% 5 Min. lang unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung versetzte man mit 200 ml heißem Wasser. Man bekam als Rohausbeute 0,1 g einer gelben Substanz vom Schmp. 120-130°. Nach dem Chromatographieren an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 5 cm, Durchmesser 2 cm) mit Benzol als Lösungsmittel erhielt man 50 mg gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 148-149,5°. Erhitzte man nach dem Erstarren der Schmelzprobe nochmals, so lag der Schmp. bei 156-157°. Die Substanz zeigte in Lösung eine hellblaue Fluores-

zenz.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 342, \epsilon = 1,59 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 279,5, \epsilon = 0,45 \times 10^4$).

4,072 mg Substanz: 6,80 mg CO₂ ; 0,87 mg H₂O.

C ₁₄ H ₉ J O ₂ S (368.26)	Ber.: C 45,66 %	H 2,46 %
	Gef.: C 45,57 %	H 2,39 %

2-(4'-Chlor-phenyl)-thionaphthen⁶⁾:

14,4 g (0.033 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) Hexachlorostannat wurden mit 30 ml Salzsäure konz. und 200 ml Wasser aufgeköcht und bei 0-3° mit 2,3 g (0.033 Mol) NaNO₂ diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wurde in schnellem Flusse in eine Lösung von 15 g Cu-(I)-Cl in 100 ml Salzsäure konz. und 100 ml Wasser eingetragen. Beim Erhitzen zum Sieden entstand unter starker Schaumentwicklung ein gelbbrauner Niederschlag. Man kochte bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Das braune Produkt war nicht alkalilöslich, es war also bereits Decarboxylierung eingetreten. Der Niederschlag wurde in Benzol gelöst und an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Aus Eisessig kristallisierten 1,2 g (21 % d.Th.) weiße Nadeln vom Schmp. 192-194°. Nach zwei weiteren Kristallisationen war der Schmp. 197-199°. Der Mischschmp. mit dem durch Ringschluß aus (4-Chlor-phenacyl)-phenyl-sulfid gewonnenen Produkt gab keine Depression.

Literaturangabe: Schmp. 198-199°.

2-(4'-Chlor-phenyl)-thionaphthen wurde in Eisessig mit H₂O₂ 30% zu dem entsprechenden Sulfon oxydiert. Auch die Sulfone der über verschiedene Wege dargestellten 2-(4'-Chlor-phenyl)-thionaphthen-Verbindungen waren durch Mischschmp. identisch.

F) Acylierung von 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen mit Benzoylchlorid und 4-Methoxy-benzoylchlorid sowie Oxydation zu den entsprechenden 1.1-Dioxi-
den. Oxydation von 2-(4'-Nitro-phenyl)-thio-
naphthen zu 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-
1.1-dioxid. Darstellung der Azofarbstoffe von
2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen und 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid durch Kup-
plung mit β -Naphthol.

2-(4'-Benzoylamino-phenyl)-thionaphthen:

3 g (0.013 Mol) 2-(4'-Aminophenyl)-thionaph-
then wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und
mit 15 ml Benzoylchlorid 10 Min. lang zum Sieden er-
hitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in 300 ml n-NaOH
eingetragen und das ausgefallene, weißgelbliche Pro-
dukt 10 Min. lang bei 40° digeriert; dann filtrierte
man ab. Nach zwei Kristallisationen aus Glykolmonome-
thyläther unter Zusatz von Aktivkohle erhielt man 1,9 g
(44,2 % d.Th.) weißer Kristalle vom Schmp. 285-286,5°.
($\lambda_{\text{Max.1}} = 328, \epsilon = 4,2 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 277,5, \epsilon = 0,99 \times 10^4$).

4,502 mg Substanz: 12,44 mg CO₂ ; 1,80 mg H₂O.

C ₂₀ H ₁₅ NOS (329.40)	Ber.: C 76,57 %	H 4,59 %
	Gef.: C 75,41 %	H 4,47 %

2-(4'-Benzoylamino-phenyl)-thionaphthen-
1.1-dioxid:

1,8 g (0.0057 Mol) 2-(4'-Benzoylamino-phenyl)-
thionaphthen wurden in 120 ml Propionsäure am Rückfluß
zum Sieden erhitzt. Dann wurden 17 ml H₂O₂ 30% (0.15
Mol) zugegeben und das Gemisch 25 Min. lang in gelin-
dem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen, wobei schon
gelbweiße Kristalle ausfielen, wurden 100 ml Leitungs-
wasser zugegeben; dann wurde abfiltriert. Man kristal-
lisierte dreimal aus Glykolmonomethyläther, einmal un-

ter Zusatz von Aktivkohle und erhielt 1,6 g (80 % d.Th.) an gelbweißen Kristallen vom Schmp. 306-308°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 362$, $\epsilon = 2,1 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 328$, $\epsilon = 1,0 \times 10^4$;

$\lambda_{\text{Max.2}} = 308$, $\epsilon = 1,25 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 294$, $\epsilon = 1,1 \times 10^4$).

4,108 mg Substanz: 10,42 mg CO₂ ; 1,48 mg H₂O.

C₂₁H₁₅NO₃S (361.40) Ber.: C 69,79 % H 4,18 %

Gef.: C 69,22 % H 4,03 %

2-[4'-(p-Methoxy-benzoylamino)-phenyl]-thio=
naphthen:

3 g (0.013 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 15 ml p-Methoxy-benzoylchlorid 10 Min. lang zum Sieden erhitzt; dann trug man die Reaktionsmischung in 300 ml n-NaOH ein und digerierte das ausgefallene, weiße Produkt 10 Min. lang bei 40°. Die Substanz wurde abfiltriert und nach dem Trocknen bei 100° im Trockenschrank aus Glykolmonomethyläther, unter Zusatz von Aktivkohle, umkristallisiert. Man erhielt 2,2 g (47,8 % d.Th.) einer gelbweißen Substanz vom Schmp. 268-271°. Nach zwei weiteren Kristallisationen war der Schmp. 278-279°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 329$, $\epsilon = 4,0 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 291,5$, $\epsilon = 0,99 \times 10^4$).

4,295 mg Substanz: 11,29 mg CO₂ ; 1,78 mg H₂O.

0,105 mg Rückstand.

C₂₂H₁₇NO₂S (359.42) Ber.: C 73,52 % H 4,76 %

Gef.: C 71,74 % H 4,64 %

2-[4'-(p-Methoxy-benzoylamino)-phenyl]-
thionaphthen-1.1-dioxid:

1,8 g (0.005 Mol) 2-[4'-(p-Methoxy-benzoylamino)-phenyl]-thionaphthen wurden in 120 ml Propionsäure zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung gab man 17 ml (0.15 Mol) H₂O₂ 30% und hielt das Reaktionsgemisch 25 Min. in gelindem Sieden. Beim Abkühlen fielen schon gel-

be Kristalle aus. Die Fällung wurde durch Zugabe von 100 ml Leitungswasser vervollständigt; dann wurde abfiltriert. Nach dreimaliger Kristallisation aus Glykolmonomethyläther erhielt man 1,6 g (84,2 % d.Th.) eines zitronengelben Pulvers vom Schmp. 281-282°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 364, \epsilon = 2,53 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 327, \epsilon = 1,11 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 318, \epsilon = 1,34 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 313, \epsilon = 1,30 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.3}} = 308, \epsilon = 1,35 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.3}} = 303, \epsilon = 1,12 \times 10^4$).

5,485 mg Substanz: 13,46 mg CO₂ ; 2,06 mg H₂O.

C₂₂H₁₇NO₄S (391.43) Ber.: C 67,50 % H 4,37 %
 Gef.: C 66,97 % H 4,20 %

2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid⁴⁾:

8,5 g (0.0335 Mol) 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen⁴⁾ vom Schmp. 212-214° wurden in 200 ml Eisessig angeschwemmt und zum Sieden erhitzt; dazu gab man 30 ml (0.265 Mol) H₂O₂ 30%. Die Mischung wurde 25 Min. im Sieden gehalten. Nach 10 Min. lag bereits eine klare, gelbe Lösung vor. Beim langsamen Abkühlen fielen 8,5 g (88,5 % d.Th.) lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 233-234° aus. Rührte man die Mutterlauge in Wasser ein, so erhielt man nochmals 0,4 g vom Schmp. 226-228°. Literaturangabe: Schmp. 230-231°. Ausbeute: 43 % d.Th. ($\lambda_{\text{Max.}} = 351, \epsilon = 1,7 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.}} = 294, \epsilon = 0,21 \times 10^4$).

2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid:

Ein Gemisch von 5,7 g (0.02 Mol) 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid, 100 ml Eisessig, 60 g SnCl₂ x 2H₂O und 100 ml Salzsäure konz. wurde 30 Min. lang unter Rückfluß gekocht. Dabei ging zunächst die ganze Substanz in Lösung, aber bald schied sich das Hexachlorostannat ab. Dieses wurde in 100 ml Wasser suspendiert und durch Zugabe von 100 ml 8n-NaOH die

Base in Freiheit gesetzt. Der Ansatz wurde öfters wiederholt, man bekam stets 4,2 - 4,4 g (82-86 % d.Th.) der orangegelben Base, die in Lösung kräftig gelbgrün fluoreszierte und einen Schmp. von 208-214° hatte.

2-Phenyl-thionaphthen-<4'azo 1>-naphthol-(2):

2,2 g (0.01 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen wurden in einer Mischung von 10 ml Salzsäure konz. und 100 ml Dimethylformamid heiß gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 0,7 g (0.01 Mol) NaNO_2 in 20 ml Wasser diazotiert. Die gelbe Diazoniumsalzlösung wurde in eine Lösung von 1,5 g (0.01 Mol) β -Naphthol eingetragen; zu dieser Mischung gab man sofort 50 g Natriumacetat. Es fiel nach Zugabe von 500 ml Wasser ein roter Farbstoff in dunklen Flocken aus. Dieser wurde zur Reinigung in Benzol gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) adsorbiert. Mit einem Gemisch von Benzol - Chloroform - Tetrahydrofuran (5:1:1) wurde eluiert. Das Eluat des Farbstoffes wurde i.V. eingedampft und der Rückstand einmal aus Glykolmonomethyläther kristallisiert. Der dunkelbraune Farbstoff hatte einen Schmp. von 222-225°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 500$, $\epsilon = 2,0 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 357$, $\epsilon = 0,68 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 323$, $\epsilon = 1,68 \times 10^4$).

4,150 mg Substanz: 11,38 mg CO_2 ; 1,58 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (380.44)	Ber.: C 75,76 %	H 4,24 %
	Gef.: C 75,43 %	H 4,26 %

2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid-<4'azo 1>-naphthol-(2):

2,5 g (0.01 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 200 ml Wasser und 15 ml Salzsäure konz. zum Sieden erhitzt und bei 0° mit einer Lösung von 0,7 g (0.01 Mol) NaNO_2 in 20 ml Wasser

diazotiert. Die klare, gelbe Diazoniumsalzlösung wurde zu einer Lösung von 1,5 g (0.01 Mol) β -Naphthol in 50 ml Äthanol gerührt und mit 50 g Natriumacetat versetzt. Ein roter Farbstoff fiel in Flocken aus. Eine Kristallisation aus Glykolmonomethyläther brachte einen Schmp. von 296-298°. Zur weiteren Reinigung wurde dieser Farbstoff in einer Mischung von Benzol - Tetrahydrofuran (5:1) gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert; beim Eindampfen des Lösungsmittels blieb ein roter Farbstoff vom Schmp. 302-303° zurück.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 505$, $\epsilon = 2,0 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 393$, $\epsilon = 0,69 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 357$, $\epsilon = 0,8 \times 10^4$).

4,178 mg Substanz: 10,63 mg CO_2 ; 1,46 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (412,44) Ber.: C 69,88 % H 3,91 %
 Gef.: C 69,43 % H 3,91 %

N-Phenyl-N'-[2-phenyl-(1')-thionaphthyl-1.1-dioxid-(4')] -Harnstoff:

2,5 g (0.01 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden in 200 ml Chlorbenzol ³⁹⁾ heiß gelöst und mit einer Mischung von 1,1 g Phenylisocyanat in 20 ml Chlorbenzol versetzt. Man kochte das Gemisch 10 Min. lang unter Rückfluß und kühlte dann ab; dabei fielen zitronengelbe Kristallblättchen aus, die mit Petroläther gewaschen wurden. Diese Substanz wurde zur Analyse einmal aus Chlorbenzol kristallisiert, anschließend in Tetrahydrofuran gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 7 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Man

39) C.W. van H o o g s t r a t e n, Recueil Trav.chim. Pays-Bas. 51, 432 (1932);
 vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4.Auflage 1952, Band 8, S.158.

erhielt beim Eindampfen des Eluats i.V. 2,3 g (62,2 % d.Th.) hellgelbe Kristalle, welche bei 257° sinterten und bei $325-328^{\circ}$ schmolzen. Legte man die Substanz erst bei 258° in den Lindström-Block ein, so schmolz sie durch, erstarrte aber sofort wieder, um bei 325° nochmals zu schmelzen.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 369, \epsilon = 2,35 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 330, \epsilon = 0,87 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 318, \epsilon = 1,02 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 290, \epsilon = 0,7 \times 10^4$).

4,243 mg Substanz: 10,35 mg CO_2 ; 1,52 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (376,42)	Ber.: C 67,01 %	H 4,28 %
	Gef.: C 66,57 %	H 4,01 %

Teil II

Darstellung von substituierten 2-Aryl-cumaronen.

- A) Darstellung von 2-(4'-Methyl-phenyl)-cumaron durch Ringschluß aus ω -Phenoxy-(4-methyl-acetophenon) und Darstellung von substituierten 4.4'-Bis-[cumaronyl-(2)]-diphenyl und 4.4'-Bis-[cumaronyl-(3)]-diphenyl -Verbindungen aus den entsprechenden 4.4'-Bis-phenoxyacetyl-Derivaten.

1) 2-(4'-Methyl-phenyl)-cumaron ¹⁸⁾.

ω -Phenoxy-(4'-methyl-acetophenon):

Die gerührte Mischung von 21 g (0.1 Mol) ω -Brom-acetophenon, 9,4 g (0.1 Mol) Phenol und 13 g frisch geglühtem K_2CO_3 in 50 ml Aceton wurde 4 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht; beim Eintragen in 500 ml Eiswasser setzte sich ein gelbes Öl ab, welches nach wenigen Minuten zu einer schmierigen Masse erstarrte. Eine Kristallisation aus Ligroin ergab 12,5 g (55,5 % d.Th.) gelbe, schuppige, fettig glänzende Kristalle vom Schmp. 57-58°.

2-(4'-Methyl-phenyl)-cumaron: Eine Lösung von 25 g (0.11 Mol) ω -Phenoxy-(4-methyl-acetophenon) in sirupöser Phosphorsäure (40 g P_2O_5 , 70 ml Phosphorsäure, $d=1,7$) wurde 2 Stdn. lang bei 132° gerührt. Die braune Lösung wurde in 300 ml gesättigte Kochsalzlösung ausgetragen; dabei fiel ein grünbrauner Niederschlag aus. Im Kugelrohr gingen bei 3-5 Torr 200-235° 13,8 g (65 % d.Th.) eines schnell zu einer weißen Kristallmasse erstarrenden Öles über. Nach einer Kristallisation aus Äthanol bekam man 12 g (52,3 % d.Th.) perlmuttschimmernde Blättchen vom Schmp. 127-129°.

Literaturangabe: Schmp. 127-128°.

($\lambda_{Max.1} = 305$, $\epsilon = 3,4 \times 10^4$; $\lambda_{Min.1} = 250$, $\epsilon = 0,3 \times 10^4$).

2) 4.4'-Bis-[5.7-dimethyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl.

4.4'-Bis-(2.4-Dimethyl-phenoxyacetyl)-diphenyl: 15,3 g (0.05 Mol) ~~6.6'~~-Di-

chlor-4.4'-diacetyl-diphenyl wurden mit 42 g 2.4-Dimethyl-phenol(Xylenol-1.3.4) gründlich vermengt. Man gab 4 g (0.1 Mol) NaOH in 10 ml Wasser hinzu und erwärmte das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang unter mechanischer Rührung im siedenden Wasserbad. Es bildete sich eine homogene, braune Schmelze. Diese Schmelze wurde in eine Lösung von 30 g NaOH in 250 ml Wasser eingetragen und der flockige Niederschlag unter gelegentlichem Umrühren 2 Stdn. stehen gelassen. Man saugte den Niederschlag scharf ab und wusch mit Wasser neutral. Die braune, körnige Substanz wurde i.V. über P_2O_5 getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Eisessig, unter Zusatz von Aktivkohle, fielen 17,2 g (72 % d.Th.) gelbbraune Nadeln vom Schmp. $164-167^{\circ}$. Die Analysensubstanz wurde durch zwei weitere Kristallisationen aus Eisessig gereinigt und zeigte einen Schmp. von $167-169^{\circ}$.

4,096 mg Substanz: 12,07 mg CO_2 ; 2,44 mg H_2O .

$C_{32}H_{30}O_4$ (478.56) Ber.: C 80,31 % H 6,31 %
Gef.: C 80,42 % H 6,67 %

4.4'-Bis-[5.7-dimethyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl: 5 g (0.0105 Mol) 4.4'-Di-

(2.4-Dimethyl-phenoxyacetyl)-diphenyl (Schmp. $164-167^{\circ}$) wurden in eine homogene Mischung von 40 ml Phosphorsäure ($d=1.7$) und 70 g Diphosphorpentoxid gebracht und das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stdn. lang unter mechanischem Rühren im Ölbad (Ölbadtemp. $170-190^{\circ}$) erhitzt. Die graubraune Suspension wurde in 400 ml Leitungswasser, in welchem 30 g NaCl gelöst waren, eingerührt. Es setzte sich eine braune, körnige Masse ab, welche abfiltriert und im Trockenschrank bei 100° getrocknet wurde. Man

löste die Substanz heiß in 150 ml Benzol, filtrierte von Ungelöstem ab und chromatographierte die braune, blau fluoreszierende Lösung an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm). Mit Benzol wurde eine gelbe, blau fluoreszierende Lösung eluiert, bis einige Tropfen des Eluats, auf einem Uhrglas eingedunstet, keinen Rückstand mehr gaben. Nach dem Absaugen des Benzols i.V. erhielt man 2,2 g (49,5 % d.Th.) einer schwach gelben Substanz vom Schmp. $209-213^\circ$. Zur Analyse wurde noch 2 mal aus Propionsäure kristallisiert. Man bekam eine hellgelbe, feinschuppige Substanz, die bei $211-214^\circ$ schmolz.

(λ_{Max} = 307, ϵ = $3,66 \times 10^4$).

4,079 mg Substanz: 13,02 mg CO_2 ; 2,15 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (442.52)	Ber.: C 86,85 %	H 5,92 %
	Gef.: C 87,11 %	H 5,90 %

3) 4.4'-Bis-[5.6-dimethyl-cumaronyl-(2)]-
diphenyl.

4.4'-Bis-(3.4-dimethyl-phenoxyacetyl)-
diphenyl: 15,3 g (0.05 Mol) ω,ω' -Di-

chlor-4.4'-diacetyl-diphenyl, 70 g 3.4-Dimethyl-phenol (Xylenol 1.2.4), 4 g (0.1 Mol) NaOH in 5 ml dest. Wasser; 1 Stde., Ölbadtemperatur 120° , braune Schmelze. Beim Austragen in 200 ml 10% NaOH fielen 23 g einer rot-braunen Substanz aus. Die erste Kristallisation aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle ergab eine Ausbeute von 17,2 g (72 % d.Th.) vom Schmp. $184-187^\circ$. 1 g dieser Substanz wurde in 100 ml des Gemisches Benzol - Chloroform (1:1) gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm; Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Mit Benzol wurde eluiert. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels i. V. wurde nochmals aus Eisessig kristallisiert. Der Schmelzpunkt der gelbbraunen, körnigen Substanz stieg

auf 186-191°.

4,131 mg Substanz: 11,96 mg CO₂ ; 2,35 mg H₂O.

C ₃₂ H ₃₀ O ₄ (478.56)	Ber.: C 80,31 %	H 6,31 %
	Gef.: C 79,01 %	H 6,31 %

4.4'-Bis-[5.6-dimethyl-cumaronyl-(2)]-
diphenyl und 4.4'-Bis-[4.5-dimethyl-
cumaronyl-(2)]-diphenyl: 4 g (0.0083

Mol) 4.4'-Bis-(3.4-dimethyl-phenoxyacetyl)-diphenyl, 40 ml Phosphorsäure (d=1.7), 70 g Diphosphorpentoxid, 1 1/2 Stdn., Ölbadtemp. 170-180°, graubraune Schmelze. Beim Eintragen in eine gesättigte Kochsalzlösung entstand ein braunschwarzer Niederschlag. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Trockenschrank bei 100° in 200 ml Benzol aufgeköcht. Die rotbraune Lösung wurde an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 20 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Die blau fluoreszierende, fast farblose Lösung wurde i.V. eingedampft. Der weiße Abdampfrückstand wurde aus Propionsäure kristallisiert. Es schieden sich gelbweiße, feine Kristallschuppen vom Schmp. 232-245° ab. Es lag ein Gemisch der beiden möglichen Ringschlußprodukte vor.

(λ_{Max.1} = 339, ε = 5,32x10⁴ ; λ_{Min.1} = 270,5 ε = 1,0 x10⁴).

4,070 mg Substanz: 12,90 mg CO₂ ; 2,20 mg H₂O.

C ₃₂ H ₂₆ O ₂ (442.528)	Ber.: C 86,85 %	H 5,92 %
	Gef.: C 86,50 %	H 6,05 %

4) 4.4'-Bis-[6-methoxy-cumaronyl-(2)]-diphenyl.

4.4'-Di-(3-methoxy-phenoxyacetyl)-diphenyl:

15,3 g (0.05 Mol) ω,ω'-Dichlor-4.4'-diacetyl-diphenyl, 50 g Resorzinmonomethyläther, 4 g (0.1 Mol) NaOH in 5 ml dest. Wasser, 2 Stdn., Ölbadtemp. 100°, schwarzbraune Lösung. Beim Eintragen in 200 ml 10% NaOH schied sich

eine braunschwarze Substanz ab; nach 2 Stdn. wurde diese abfiltriert und nochmals in 200 ml 10% NaOH aufgeschwemmt. Man saugte wieder ab, wusch das braunrote Produkt sorgfältig mit Wasser und trocknete im Trockenschrank bei 100°. Rohausbeute: 24 g (100 % d.Th.).

1 g dieser Substanz wurde in 50 ml Chloroform gelöst und die gelbbraune Lösung an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol erhielt man eine schwachgelbe, klare Lösung, die nach dem Absaugen i.V. eine gelbliche, kristalline Substanz zurückließ. Schmp. 127-131°. Nach zwei weiteren Kristallisationen war der Schmp. der schwachgelben Kristallnadeln 134-136,5°.

4,101 mg Substanz: 11,19 mg CO_2 ; 2,00 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (482.52)	Ber.: C 74,67 %	H 5,43 %
	Gef.: C 74,46 %	H 5,46 %

4.4'-Bis-[6-methoxy-cumaronyl-(2)]-diphenyl und 4.4'-Bis-[4-methoxy-cumaronyl-(2)]-diphenyl: 10 g (0.0207 Mol) 4.4'-Bis-

(3-methoxy-phenoxyacetyl)-diphenyl, 40 ml Phosphorsäure ($d=1.7$), 70 g Diphosphorpentoxid; 1 1/2 Stdn., Ölbadtemp. 140°, grünbraune Schmelze. Beim Eintragen in 400 ml gesättigte Kochsalzlösung erhielt man eine grüne, schmierige Masse, welche sich nach dem Absetzen über Nacht nur mit Celite 535 filtrieren ließ. Der grünbraune Niederschlag wurde im Trockenschrank bei 100° getrocknet, gemörsert und 3 mal mit je 150 ml Chloroform ausgekocht. Die vereinigten Lösungen wurden über Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Es wurde eine blaurot fluoreszierende, braune Lösung eluiert. Diese wurde i.V. eingedampft, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und nochmals chromatographiert an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm). Nach dem Eindampfen des Eluates erhielt man 0,5 g (5,4 % d.Th.) einer schwachgelben Substanz, die bei 210° sinterte und

von 220-256° schmolz. Zur Analyse wurde die Substanz einmal aus Propionsäure kristallisiert. Der Schmp. der feinschuppigen, leicht gelben Substanz war dann 222-258°. Die Substanz begann bei 212° zu sintern.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 345$, $\epsilon = 4.85 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 271,5$, $\epsilon = 1,1 \times 10^4$).

4,218 mg Substanz: 12,40 mg CO₂; 1,86 mg H₂O.

C ₃₀ H ₂₂ O ₄ (446.47)	Ber.: C 80,70 %	H 4,96 %
	Gef.: C 80,23 %	H 4,93 %

5) 4.4'-Bis-[4.6.7-trimethyl-cumaronyl-(3)]-
diphenyl.

4.4'-Bis-(2.3.4-trimethyl-phenoxyacetyl)-
diphenyl: 15,3 g (0.05 Mol) ω . ω' -Dichlor-

4.4'-diacetyl-diphenyl, 70 g Isopseudocumenol, 4 g NaOH (0.1 Mol) in 5 ml Wasser; 1 Stde., Ölbadtemp. 120-130°, braune Schmelze. Diese Schmelze wurde in 200 ml 10% NaOH eingetragen; dann wurde von dem braunen, ausgefallenen Produkt abfiltriert. 1. Kristallisation aus Eisessig, Ausbeute: 18,4 g (42,7 % d.Th.), Schmp. 165-168°.

Zur Analyse wurde 1 g der Substanz in Benzol gelöst und an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Eluiert wurde mit einer Mischung von Benzol - Chloroform (9:1). Der Abdampfrückstand wurde aus Eisessig kristallisiert. Man erhielt eine braune, körnige Substanz vom Schmp. 172-174°.

4,168 mg Substanz: 12,29 mg CO₂; 2,47 mg H₂O.

C ₃₄ H ₃₄ O ₄ (506.61)	Ber.: C 80,60 %	H 6,76 %
	Gef.: C 80,47 %	H 6,63 %

4.4'-Bis-[4.6.7-trimethyl-cumaronyl-(3)]-
diphenyl: 10 g (0.0198 Mol) 4.4'-Bis-

(2.3.5-trimethyl-phenoxyacetyl)-diphenyl, 40 ml Phosphorsäure (d=1.7), 70 g Diphosphorpentoxid; 1 Stde., Ölbadtemp. 160-170°, braune Schmelze. Beim Eintragen der

Schmelze in 400 ml gesättigte Kochsalzlösung fiel ein brauner Niederschlag aus, welcher nach 5 Stdn. abgesaugt wurde. Man mörserte die Substanz nach dem Trocknen und kochte sie mit 400 ml Benzol aus. Die braune, violett fluoreszierende Lösung wurde an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i.V. wurden bei der Kristallisation des Rückstandes aus Propionsäure 3,9 g (41,9 % d.Th.) hellgelbe, feine Schuppen erhalten, die bei 262-270° schmolzen. Nach einer weiteren Kristallisation stieg der Schmp. auf 267,5-270,5° an. ($\lambda_{\text{Max.1}} = 289, \epsilon = 2,87 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 279,5, \epsilon = 2,72 \times 10^4$).

4,441 mg Substanz: 14,10 mg CO_2 ; 2,54 mg H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (470.58)	Ber.: C 86,77 %	H 6,42 %
	Gef.: C 86,64 %	H 6,40 %

6) 4.4'-Bis-[4.6-dimethyl-cumaronyl-(3)]-diphenyl.

4.4'-Bis-(3.5-dimethyl-phenoxyacetyl)-diphenyl: 15,3 g (0.05 Mol) ω, ω' -

Dichlor-4.4'-diacetyl-diphenyl, 70 g 3.5-Dimethyl-phenol(Xylenol 1.3.5), 4 g (0.1 Mol) NaOH in 5 ml dest. Wasser; 1 Stde., Ölbadtemp. 120-130°, braune Schmelze. Diese wurde in 300 ml 10% NaOH eingetragen. Man kristallisierte die braune Substanz aus Eisessig und erhielt 19 g (79,4 % d.Th.) gelbbraune Blättchen vom Schmp. 185-192°. 1 g dieser Substanz wurde in Benzol gelöst und über Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Mit einer Mischung von Benzol - Chloroform (9:1) wurde eluiert. Der Verdampfungsrückstand wurde einmal aus Benzol kristallisiert. Man erhielt weiße, hellglänzende Schuppen vom Schmp. 193-195°. 4,402 mg Substanz: 13,02 mg CO_2 ; 2,51 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (478.56)	Ber.: C 80,31 %	H 6,32 %
	Gef.: C 80,72 %	H 6,38 %

4.4'-Bis-[4.6-dimethyl-cumaronyl-(3)]-
diphenyl: 10 g (0.021 Mol) 4.4'-Bis-

(3.5-dimethyl-phenoxyacetyl)-diphenyl, 40 ml Phosphorsäure ($d=1.7$), 70 g Diphosphorpentoxid; 1 Stde., Ölbadtemp. $160-170^{\circ}$, braune Schmelze. Man trug diese Schmelze in 300 ml gesättigte Kochsalzlösung ein und filtrierte die braune Substanz nach 2 Stdn. ab. Die körnige Masse wurde nach dem Trocknen mit 400 ml Benzol ausgekocht und die braune Lösung an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Der Abdampfrückstand wurde aus Eisessig kristallisiert. Man bekam 5,6 g (60,5 % d.Th.) farblose Nadelchen vom Schmp. $211-214^{\circ}$. Nach einer weiteren Kristallisation aus Eisessig war der Schmp. $214,5-216^{\circ}$.

($\lambda_{Max.1} = 289, \epsilon = 3,21 \times 10^4$; $\lambda_{Min.1} = 274, \epsilon = 2,9 \times 10^4$).

4,064 mg Substanz: 12,93 mg CO_2 ; 2,18 mg H_2O .

$C_{32}H_{26}O_2$ (442,528)	Ber.: C 86,85 %	H 5,92 %
	Gef.: C 86,83 %	H 6,00 %

7) 4.4'-Bis-[5-chlor-6-methyl-cumaronyl-(2)]-
diphenyl.

4.4'-Bis-(4-chlor-3-methyl-phenoxyacetyl)
-diphenyl: 15,3 g (0.05 Mol) $\omega.\omega'$ -Di-

chlor-4.4'-diacetyl-diphenyl, 70 g p-Chlor-metakresol, 4 g (0.1 Mol) NaOH in 5 ml Wasser; 1 1/2 Stdn., Ölbadtemp. 120° . Beim Eintragen in 300 ml 10% NaOH fiel eine braune Masse aus, welche abfiltriert und nochmals in 200 ml 10% NaOH suspendiert wurde. Man erhielt 25 g (98 % d.Th.) Rohprodukt vom Schmp. $185-191^{\circ}$. Zur Analyse wurde 1 g Substanz in 50 ml Chloroform gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Eluiert wurde mit Benzol. Nach dem Eindampfen i.V. wurde der Rückstand nochmals aus Eisessig kristallisiert. Man erhielt schwachgelbe Nadeln vom Schmp.

188-192°.

4,053 mg Substanz: 10,32 mg CO₂ ; 1,78 mg H₂O.

C₃₀H₂₄Cl₂O₄ (519.40) Ber.: C 69,37 % H 4,65 %
Gef.: C 69,49 % H 4,91 %

4.4'-Bis-[5-chlor-6-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl und 4.4'-Bis-[5-chlor-4-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl:

9 g (0.0173 Mol) 4.4'-Bis-(4-chlor-3-methyl-phenoxy-acetyl)-diphenyl, 40 ml Phosphorsäure (d=1.7), 70 g Diphosphorpentoxid; 1 Stde., Ölbadtemp. 160-170°. Der Ansatz wurde in 400 ml gesättigte Kochsalzlösung eingetragen. Man saugte die braune Fällung ab, trocknete sie und kochte mit 400 ml Benzol auf; dann wurde die braune, blau fluoreszierende Benzollösung an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Das Eluat wurde i.V. auf 100 ml eingengt und nochmals an Al₂O₃ chromatographiert. Der Abdampfrückstand wurde 3 mal aus Eisessig kristallisiert. Man erhielt 0,5 g (6,0 % d.Th.) an weißer, körniger Substanz vom Schmp. 170-200°. Es liegt das Gemisch beider isomerer Substanzen vor.

8) 4.4'-Bis-[5-chlor-4.6-dimethyl-cumaronyl-(3)]-diphenyl.

4.4'-Bis-(4-chlor-3.5-dimethyl-phenoxy-acetyl)-diphenyl: 15,3 g (0.05 Mol)

ω,ω'-Dichlor-4.4'-diacetyl-diphenyl, 70 g 4-Chlor-3.5-dimethyl-phenol, 4 g (0.1 Mol) NaOH in 5 ml H₂O; 1 Stde Ölbadtemp. 120-130°, braungraue Schmelze. Die Schmelze wurde in 300 ml 10% NaOH eingetragen und ergab eine braungraue, flockige Fällung. Man filtrierte diese Fällung ab, mörserte sie und kochte sie mit 200 ml Eisessig aus. 23 g (84,5 % d.Th.) einer gelbbraunen Substanz vom Schmp. 210-218° blieben zurück. Zur Analyse wurde 1 g

davon in 200 ml Chlorbenzol gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Es wurde mit einer Mischung von Chlorbenzol - Chloroform (1:1) eluiert. Das Eluat wurde i.V. eingedampft bis eine weiße Trübung eintrat. Es wurde nochmals aufgekocht, filtriert und zur Kristallisation stehengelassen. Man bekam eine weiße, körnige Verbindung vom Schmp. $224-228^\circ$.
4,080 mg Substanz: 10,43 mg CO_2 ; 1,97 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (547.45) Ber.: C 70,20 % H 5,16 %
Gef.: C 70,76 % H 5,40 %

4.4'-Bis-[5-chlor-4.6-dimethyl-cumaronyl-(3)]-diphenyl: 10 g (0.0184 Mol)

4.4'-Bis-(4-chlor-3.5-dimethyl-phenoxyacetyl-diphenyl, 40 ml Phosphorsäure ($d=1.7$), 70 g Diphosphorpentoxid; 1 1/2 Stdn., Ölbadtemp. $180-190^\circ$, braune Schmelze.

Man trug die Phosphorsäureschmelze in 400 ml kochsalz-gesättigtes Wasser ein. Das ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, getrocknet, mit 400 ml Benzol ausgekocht und die braune Benzollösung an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 20 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Man bekam 6,4 g (67,8 % d.Th.) hellgelbes Produkt, welches von $195-205^\circ$ schmolz. Eine Probe wurde zur Analyse 3 mal aus Propionsäure kristallisiert und schmolz dann bei $204-205^\circ$. Diese Substanz zeigte ein eigentümliches Schmelzverhalten, sie schmolz bei 195° , erhärtete zu einer Gallerte und gab erst bei $205-206^\circ$ eine klare Schmelze.

4,165 mg Substanz: 11,47 mg CO_2 ; 1,74 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (511.42) Ber.: C 75,15 % H 4,73 %
Gef.: C 75,15 % H 4,67 %

9) 4.4'-Bis-[7-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl.

4.4'-Bis-(2-methyl-phenoxyacetyl)-

diphenyl: 15,3 g (0.05 Mol) ω . ω '-Di=

chlor-diacetyl-diphenyl, 70 g o-Kresol, 4 g (0.1 Mol) NaOH in 5 ml Wasser; 1 1/2 Stdn., Ölbadtemp. 90-110°. Der Ansatz wurde in 200 ml 10% NaOH eingetragen, der entstandene, braune Niederschlag abfiltriert und bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Eine Kristallisation aus Eisessig ergab 13 g (57,8 % d.Th.) gelbbraunes, kristallines Produkt vom Schmp. 140-151°. Zur Analyse wurde 1 g Substanz in 150 ml Benzol gelöst und an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Mit einer Mischung von Benzol - Chloroform (1:1) wurde eluiert. Der Abdampfrückstand wurde aus Eisessig kristallisiert. Man erhielt eine weißgelbe Substanz vom Schmp. 158-159°.

4,494 mg Substanz: 13,08 mg CO₂ ; 2,34 mg H₂O.

C ₃₀ H ₂₆ O ₄ (450.54)	Ber.: C 79,98 %	H 5,82 %
	Gef.: C 79,43 %	H 5,83 %

4.4'-Bis-[7-methyl-cumaronyl-(2)]-

diphenyl: 10 g (0.022 Mol) 4.4'-Bis-

(2-methyl-phenoxyacetyl)-diphenyl, 40 ml Phosphorsäure (d=1.7), 70 g Diphosphorpentoxid; 1 1/2 Stdn., Ölbadtemp. 180-190°, braune Schmelze. Die braune Schmelze trug man in 400 ml gesättigte Kochsalzlösung ein, filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab und kochte ihn mit 300 ml Benzol aus. Die braune Lösung wurde an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 20 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Das Eluat wurde auf 50 ml eingeeengt und zum Kristallisieren stehengelassen. Es fielen 2,8 g (30,7 % d.Th.) schöne, schwach gelbe Schuppen vom Schmp. 214-217° aus. Man kristallisierte zur weiteren Reinigung 2 mal aus Propionsäure und erreichte einen Schmp. von 216-219°.

4,015 mg Substanz: 12,77 mg CO₂ ; 1,91 mg H₂O.

C ₃₀ H ₂₂ O ₂ (414.51)	Ber.: C 86,93 %	H 5,35 %
	Gef.: C 86,80 %	H 5,32 %

10) 4.4'-Bis-[5-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl.

4.4'-Bis-(4-methyl-phenoxyacetyl)-

diphenyl: 15,3 g (0.05 Mol) ω.ω'-Di=

chlor-4.4'-diacetyl-diphenyl, 70 g p-Kresol, 4 g (0.1 Mol) NaOH in 5 ml H₂O; 1 1/2 Stdn., Ölbadtemp. 105°. Die braune Schmelze wurde in 300 ml 10% NaOH eingerührt, der flockige, braune Niederschlag abfiltriert und bei 90° im Trockenschrank getrocknet; dann wurde 1 mal aus Eisessig kristallisiert. Man bekam 12,5 g (55,5 % d.Th.) gelbes, kristallines Produkt vom Schmp. 130-135°. Zur Analyse wurde 1 g dieser Substanz in 100 ml Benzol gelöst und an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 7 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Eluiert wurde mit einem Gemisch Benzol - Chloroform (1:1). Nach dem Eindampfen des Eluates i.V. erhielt man weiße Nadeln, die nach einer Kristallisation aus Eisessig einen Schmp. von 166-169° hatten.

4,115 mg Substanz: 12,07 mg CO₂ ; 2,25 mg H₂O.

C ₃₀ H ₂₆ O ₄ (450.54)	Ber.: C 79,98 %	H 5,82 %
	Gef.: C 80,05 %	H 6,12 %

4.4'-Bis-[5-methyl-cumaronyl-(2)]-

diphenyl: 10 g (0.022 Mol) 4.4'-Bis-

(4-methyl-phenoxyacetyl)-diphenyl, 40 ml Phosphorsäure (d=1.7), 70 g Diphosphorpentoxid; 1 1/2 Stdn., Ölbadtemp. 180-190°, braune Schmelze. Man trug die Schmelze in 400 ml gesättigte Kochsalzlösung ein und filtrierte das braune Produkt ab. Die getrocknete Substanz wurde mit 400 ml Benzol aufgeköcht und die braune Lösung an

Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 20 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Aus dem Eluat kristallisierten nach dem Einengen auf 50 ml 2,2 g (24,1 % d.Th.) silberglänzende Schuppen vom Schmp. 220-225° aus. Nach zwei weiteren Kristallisationen bekam man schöne, weiße Schuppen vom Schmp. 229-234°.

4,084 mg Substanz: 12,89 mg CO_2 ; 1,95 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (414.51)	Ber.: C 86,93 %	H 5,35 %
	Gef.: C 86,13 %	H 5,34 %

B) Darstellung von 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron, Reduktion zum Amin und Acylierung der Diaminoverbindung mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid.

(4-Nitro-2-formyl-phenyl)-(4-nitrobenzyl)-äther:

15 g (0.09 Mol) 5-Nitro-salicylaldehyd (Schmp. 125-128°) wurden in 200 ml Äthanol gelöst und 4 g (0.1 Mol) NaOH in 80 ml Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und eine heiße Lösung von 24 g (0.14 Mol) p-Nitro-benzylchlorid in 100 ml Äthanol zugegossen. Das Reaktionsgemisch ließ man unter mechanischem Rühren 5 Stdn. am Rückfluß kochen. Nach einer Reaktionszeit von ca. 1 1/2 Stdn. fielen gelbe Kristalle aus. Man ließ den Ansatz über Nacht erkalten und filtrierte das gelbe Produkt ab. Rohprodukt: 21 g (77,0 % d.Th.), Schmp. 250-270°. Man kristallisierte 2 mal aus Eisessig, davon 1mal mit Kohle und erhielt 13 g (49,9 % d.Th.) feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 210-212°.

4,311 mg Substanz: 8,79 mg CO_2 ; 1,27 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ (302.23)	Ber.: C 55,63 %	H 3,33 %
	Gef.: C 55,64 %	H 3,30 %

5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron:

0,5 g (0.021 g Atom) Natrium wurden in 500 ml Methanol zu Natriummethylat gelöst. Zu dieser Methylatlösung gab man 3 g (0.01 Mol) (4-Nitro-2-Formyl-phenyl)-(4-Nitrobenzyl)-äther und kochte diese Mischung 55 Min. lang am Rückfluß. Die Ausgangssubstanz ging dabei langsam in Lösung und nach 15-20 Min. fiel das Ringschlußprodukt in gelben Schwaden aus. Nach dem Abkühlen wurde das gelbe, watteähnliche Produkt abfiltriert. Die Mutterlauge war braunrot gefärbt. Man bekam 1,4 g (50 % d.Th.) an gelben, feinen, filzigen Kristallnadeln vom Schmp. 276-279°. Dieser Ansatz wurde 7 mal wiederholt, wobei die Ausbeute zwischen 1,2 und 1,4 g schwankte. Die Analysenprobe wurde durch 3malige Kristallisation aus Eisessig gereinigt. Der Schmelzpunkt stieg auf 283-285° an, das Aussehen veränderte sich nicht mehr.

4,275 mg Substanz: 9,25 mg CO₂ ; 1,10 mg H₂O.

C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₅ (284.22)	Ber.: C 59,16 %	H 2,83 %
	Gef.: C 59,05 %	H 2,88 %

5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron:

8 g (0.028 Mol) 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron wurden in 180 ml Eisessig heiß gelöst und mit einer Lösung von 80 g (0.35 Mol) SnCl₂ x 2H₂O in 180 ml Salzsäure konz. versetzt; dann wurde 45 Min. lang am Rückfluß gekocht. Nach 20 Min. entstand eine geringe, feinkristalline Fällung. Die Hauptmenge kristallisierte erst beim Abkühlen aus. Die gelblichen Schuppen wurden abfiltriert und mit 50 ml Eisessig nachgewaschen. Man bekam 12,4 g Salz entsprechend 5 g Base (79 % d.Th.). Das Hexachlorostannat des 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron löste sich leicht in Methanol, schwerer in Wasser. Versetzte man die wäßrige Lösung mit Salzsäure konz., so erhielt man eine Fällung von 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron x 2 HCl. Dieses konnte man tetrazotieren und mit β-Naph=

thol alkalisch zu einem dunkelroten Farbstoff kuppeln. Die Base wurde durch 1 stündiges Digerieren des Hexachlorostannatsalzes mit 100 ml 4n-NaOH dargestellt. Schmp. der Rohsubstanz: 160-181°. Zur optischen Messung wurde eine Probe 3 mal aus Toluol kristallisiert. Schmp. der hellgelben Schuppen: 198-200°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 345, \epsilon = 2,70 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 270,5, \epsilon = 0,41 \times 10^4$).

5-Benzoylamino-2-(4'-benzoylamino-phenyl)-cumaron:

0,9 g (0.004 Mol) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron wurden in 20 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und nach Zusatz von 5 ml Benzoylchlorid 10 Min. lang am Rückfluß gekocht. Dann wurde die Lösung in 200 ml n-NaOH eingetragen und diese Suspension 5 Min. lang auf 40° erwärmt. Der gelblichweiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit 50 ml Methanol nachgewaschen. Nach dem Trocknen i.V. über P₂O₅ erhielt man 1,2 g (70,6 % d.Th.) gelbbraunes Rohprodukt vom Schmp. 320-321°. Das Rohprodukt wurde einmal aus Nitrobenzol unter Zusatz von Aktivkohle und dann noch 2 mal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt stieg auf 323-324°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 337, \epsilon = 5,17 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 274, \epsilon = 1,45 \times 10^4$).

4,175 mg Substanz: 11,80 mg CO₂ ; 1,74 mg H₂O.

C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₃ (432.45)	Ber.: C 77,77 %	H 4,67 %
	Gef.: C 77,13 %	H 4,66 %

5-Acetylamino-2-(4'-acetylamino-phenyl)-cumaron:

0,7 g (0.0031 Mol) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron wurden in 50 ml Essigsäureanhydrid 5 Min. lang gekocht; dann filtrierte man die trübe Lösung in 200 ml H₂O, wobei unter Zersetzung des Essigsäureanhydrids eine weiße Fällung auftrat. Nach dem Abfiltrieren und gründlichem

Nachwaschen mit Wasser trocknete man die weiße Substanz im Trockenschrank bei 100°. Rohausbeute: 0,7 g (73 % d. Th.); Schmp.: 288-294°. Drei Kristallisationen aus Nitrobenzol, einmal unter Zusatz von Aktivkohle, ergaben einen Schmp. von 301-304°

($\lambda_{\text{Max.1}} = 344, \epsilon = 4,48 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 339, \epsilon = 3,7 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Max.2}} = 330, \epsilon = 4,15 \times 10^4$).

4,352 mg Substanz: 11,28 mg CO₂ ; 2,17 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ (308.32)	Ber.: C 70,12 %	H 5,23 %
	Gef.: C 70,73 %	H 5,58 %

C) Acylierung von 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron mit o-Methoxy-benzoylchlorid, Cumaron-carbonsäure-2-chlorid und Thionaphthen-carbonsäure-2-chlorid sowie Kupplung zum Azofarbstoff mit β -Naphthol.

2-[4'-(o-Methoxy-benzoylamino)-phenyl]-cumaron:

2 g (0.0095 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron¹⁵⁾ wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 10 ml o-Methoxy-benzoylchlorid 10 Min. lang unter Rückfluß im Sieden gehalten; dann rührte man die gelbe Lösung in 300 ml n-NaOH ein, wobei sich ein gelbliches Öl abschied. Nach 30 Min. unter Zugabe von 10 g NaCl und gelegentlichem Rühren erstarrte dieses Öl zu einer gelbweißen Kristallmasse. Man filtrierte ab, wusch das Produkt alkalifrei und trocknete es i.V. über P₂O₅. Die erste Kristallisation aus n-Butanol ergab 1,2 g (37,4 % d.Th.) feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 172-173,5°. Nach zwei weiteren Kristallisationen war der Schmp. 175-176,5°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 328$, $\epsilon = 4,35 \times 10^4$)

4,228 mg Substanz: 11,86 mg CO_2 ; 1,92 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (343.38)	Ber.: C 76,95 %	H 4,99 %
	Gef.: C 76,55 %	H 5,08 %

2-[4'-(2''-Cumaroncarbonyl-amino)-phenyl]-cumaron:

2 g (0.0095 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron¹⁵⁾ wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 10 g (0.055 Mol) Cumaron-carbonsäure-2-chlorid 10 Min. lang am Rückfluß gekocht. Die hellbraune Lösung wurde in 200 ml n-NaOH eingerührt und der weißgelbe Niederschlag 5 Min. lang bei 40° digeriert; dann wurde abfiltriert und die gelbweiße Substanz nach dem Trocknen i.V. über P_2O_5 aus Toluol kristallisiert. Man bekam 1,4 g (40,6 % d.Th.) schwach gelbe, feinschuppige Kristalle vom Schmp. 246-247°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Glykolmonomethyläther kristallisiert. Das so erhaltene Produkt sinterte bei 247-248° und ergab eine gallertige Masse, die bei 251,5-252° durchschmolz.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 337$, $\epsilon = 4,95 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 285,5$, $\epsilon = 1,63 \times 10^4$).

4,220 mg Substanz: 12,04 mg CO_2 ; 1,58 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (353.35)	Ber.: C 78,25 %	H 4,27 %
	Gef.: C 77,86 %	H 4,19 %

2-[4'-(2''-Thionaphthencarbonyl-amino)-phenyl]-cumaron:

2 g (0.0095 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron¹⁵⁾ wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 7 g (0.037 Mol) Thionaphthen-carbonsäure-2-chlorid 10 Min. lang am Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung trug man in 300 ml n-NaOH ein und digerierte die weiße Fällung 5 Min. lang bei 40°; dann filtrierte man ab und trocknete die weiße Substanz bei 110° im Trockenschrank. Rohprodukt

3 g (87,9 % d.Th.), Schmp. 296-297°. Es wurde zweimal aus einer Mischung von Glykolmonomethyläther - Dimethylformamid (10:1), einmal davon mit Kohle kristallisiert. Schmp. 298-299,5°. Nach einer weiteren Kristallisation aus Propionsäure bekam man eine schwach gelbe Substanz vom Schmp. 298-300°.

4,254 mg Substanz: 11,68 mg CO₂ ; 1,52 mg H₂O.

C ₂₃ H ₁₅ NO ₂ S (369.418)	Ber.: C 74,78 %	H 4,09 %
	Gef.: C 74,93 %	H 4,00 %

2-Phenyl-cumaron-(4'azo 1)-naphthol-(2):

2 g (0.01 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron¹⁵⁾ wurden mit 10 ml Salzsäure konz. und 150 ml Wasser kurz aufgekocht. Durch Zugabe von 0,7 g (0.01 Mol) NaNO₂ in 20 ml Wasser wurde bei einer Temperatur von 10-13° diazotiert. Die gelbrote Diazoniumsalzlösung wurde in schnellem Strahl zu einer Lösung von 1,5 g (0.01 Mol) β-Naphthylamin in 200 ml Äthanol gegeben. Nach Zusatz von 30 g Natriumacetat und 100 ml Wasser fiel ein roter Farbstoff in Flocken aus. Die Ausbeute betrug 3 g (82,5 % d.Th.). Zur Reinigung wurde die Verbindung in Benzol gelöst und an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Mit einem Gemisch von Benzol - Chloroform (1:1) wurde ein hellroter Farbstoff vom Schmp. 209-211° eluiert.

(λ_{Max.1} = 505, ε = 3,2x10⁴ ; λ_{Min.1} = 351, ε = 0,68x10⁴).

4,194 mg Substanz: 12,06 mg CO₂ ; 1,53 mg H₂O.

C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ (364.38)	Ber.: C 79,10 %	H 4,42 %
	Gef.: C 78,47 %	H 4,08 %

D) Acylierung von 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron mit Phenylessigsäurechlorid, Phenoxy=essigsäurechlorid, Zimtsäurechlorid, Croton=säurechlorid und Chlorkohlensäureäthylester.
Darstellung von 2-(4'-N-formyl-amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron, 2-(4'-Dimethylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron, 2-(4'-Dimethylamino-phe=nyl)-4.5-benzo-cumaron-methojodid und 2-(4'-B-Hydroxyäthylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron.

2-[4'-(α -Phenyl-acetyl-amino)-phenyl]-4.5-benzo-cumaron:

2 g (0.0077 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 10 ml α -Phenyl-essigsäurechlorid 3 Min. am Rückfluß gekocht. Die braune Lösung wurde in 200 ml n-NaOH eingetragen und die gelbe Fällung 5 Min. lang bei 40° digeriert; nach dem Absaugen und Trocknen (i.V. über P₂O₅) der gelben Substanz wurde aus Eisessig mit Kohle kristallisiert. Man bekam 1 g (34,5 % d.Th.) feine, weiße Kristallschuppen vom Schmp. 255-257°. Nach zwei weiteren Kristallisationen erhielt man eine aus feinen, durchsichtigen Schuppen bestehende Substanz vom Schmp. 255-257°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 360, \epsilon = 4,65 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 351, \epsilon = 3,5 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 342, \epsilon = 5,15 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 323, \epsilon = 2,35 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.3}} = 313, \epsilon = 2,65 \times 10^4$).

4,189 mg Substanz: 12,65 mg CO₂ ; 1,97 mg H₂O.

C ₂₆ H ₁₉ NO ₂ (377.42)	Ber.: C 82,73 %	H 5,07 %
	Gef.: C 82,41 %	H 5,26 %

2-[4'-(α -Phenoxy-acetyl-amino)-phenyl]-4.5-benzo-cumaron:

2 g (0.0077 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Unter Kühlung im kalten Wasserbad wurden langsam unter Umschwenken 10 ml frisch destilliertes α -Phenoxy-essigsäurechlorid eingetragen. Nach 2 Min. wurde die Lösung in 200 ml Wasser eingerührt. Es fiel eine fahlbraune Substanz aus, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen über P_2O_5 i.V. aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle kristallisiert wurde. Man bekam 0,6 g (20 % d.Th.) an weißbraunen Kristallschuppen vom Schmp. 210-220°. Nach drei weiteren Kristallisationen, 1 mal aus Eisessig, 2 mal aus Ameisensäure erhielt man braungelbe, glänzende, filzige Nadelchen vom Schmp. 222-223°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 360, \epsilon = 4,45 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 350, \epsilon = 3,5 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 341, \epsilon = 4,85 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 323, \epsilon = 2,5 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.3}} = 313, \epsilon = 2,75 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.3}} = 281,5, \epsilon = 1,25 \times 10^4$).

4,292 mg Substanz: 12,38 mg CO_2 ; 1,88 mg H_2O .

$C_{26}H_{19}NO_3$ (393.42)	Ber.: C 79,40 %	H 4,87 %
	Gef.: C 78,72 %	H 4,90 %

2-(4'-Cinnamyl-amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron:

2 g (0.0077 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Umschwenken 10 ml geschmolzenes, frisch destilliertes Zimtsäurechlorid in kleinen Portionen zugegeben. Die gelbe Lösung wurde in 200 ml n-NaOH eingetragen und die gelbe Substanz abfiltriert; dann kristallisierte man aus Eisessig und erhielt 1,5 g (50,5 % d.Th.) an gelben, filzigen Nadelchen vom Schmp. 264-265°. Nach zwei weiteren Kristallisationen stieg der Schmp. auf 266-267° an, das Aussehen der Substanz

veränderte sich nicht mehr.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 362, \epsilon = 5,30 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 328, \epsilon = 2,15 \times 10^4$)

$\lambda_{\text{Max.2}} = 323, \epsilon = 2,20 \times 10^4$.

4,267 mg Substanz: 12,94 mg CO₂ ; 1,92 mg H₂O.

C₂₇H₁₉NO₂ (389.43) Ber.: C 83,27 % H 4,91 %

Gef.: C 82,76 % H 5,04 %

2-(4'-Crotonylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron:

2 g (0.0077 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Unter Umschwenken und Kühlen im kalten Wasserbad gab man 10 ml frisch destilliertes Crotonsäurechlorid zu. Die anfangs gelbe Lösung wurde unter starker Wärmeentwicklung schnell dunkler. Nach einer Minute wurde die schwarzbraune Lösung in 200 ml Leitungswasser eingetragen. Die aufgetretene, schmierig braune Fällung wurde abfiltriert, i.V. über P₂O₅ getrocknet und aus Eisessig unter Zusatz von Kohle kristallisiert. Man erhielt 0,7 g (28 % d.Th.) hellbraune Kristalle vom Schmp. 230,5-231°. Die Analysenprobe wurde noch 2 mal aus Eisessig kristallisiert, wobei der Schmp. auf 238-239° stieg.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 351, \epsilon = 5,2 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 323, \epsilon = 2,60 \times 10^4$;

$\lambda_{\text{Max.2}} = 319, \epsilon = 2,75 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 281,5, \epsilon = 1,2 \times 10^4$).

4,196 mg Substanz: 12,18 mg CO₂ ; 1,98 mg H₂O.

C₂₂H₁₇NO₂ (327.36) Ber.: C 80,71 % H 5,23 %

Gef.: C 79,22 % H 5,28 %

N-[2-Phenyl-4.5-benzo-cumaronyl-(4')]-
carbaminsäure-äthylester:

2 g (0.0077 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 15 ml Chlorkohlensäureäthylester 10 Min. am Rückfluß gekocht. Anschließend trug man die braune Lösung in 300 ml Wasser ein. Es fielen 1,4 g (55 % d.Th.) an weißer Substanz vom Schmp. 163-167° aus. Nach drei Kristallisationen aus Ameisensäure (98%), eine davon unter Zusatz von Aktivkohle, erhielt man weiße, feinschuppige Kristalle, die einen Schmp. von 166-167° hatten.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 357, \epsilon = 4,3 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 348, \epsilon = 3,25 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 340, \epsilon = 4,4 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 320, \epsilon = 2,17 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.3}} = 308, \epsilon = 2,45 \times 10^4$).

4,283 mg Substanz: 11,93 mg CO₂ ; 2,10 mg H₂O.

C ₂₁ H ₁₇ NO ₃ (331.35)	Ber.: C 76,12 %	H 5,17 %
	Gef.: C 76,01 %	H 5,49 %

2-(4'-N-Formylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron:

0,5 g (0.0019 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden in einem 50 ml Spitzkölbchen mit 1 ml Ameisensäure 98% versetzt. Die Substanz färbte sich rosa, ging aber nicht in Lösung; dann gab man 10 ml Toluol zu und ließ die Emulsion 80 Min. lang am Rückfluß kochen. Es schieden sich zwei Phasen ab. Die Toluol-Phase oben war hellgelb, die Ameisensäure-Phase unten war rötlich-braun. Man gab nun 0,4 g (0.0029 Mol) feingemörser-tes Kaliumcarbonat zu, wobei heftige CO₂-Entwicklung eintrat und zugleich eine weiße Substanz in Schwaden ausfiel. Man versetzte dann mit 2 ml Formalin 40% (0.026 Mol) erhitzte zum Sieden und gab nochmals 20 ml Toluol zu, dabei ging langsam die Substanz in Lösung. Man kochte nochmals 80 Min. lang am Rückfluß und ließ das Reak-

tionsgemisch erkalten. Es fiel eine weiße Substanz aus, die nach dem Abfiltrieren im Trockenschrank bei 100° getrocknet wurde. 0,4 g (74 % d.Th.) Rohprodukt vom Schmp. 210-213°. Nach zwei Kristallisationen aus Toluol erhielt man eine weiße, glänzende, schuppig kristalline Verbindung vom Schmp. 217-218°.

4,340 mg Substanz: 12,58 mg CO₂ ; 1,82 mg H₂O.

C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ (287.30)	Ber.: C 79,42 %	H 4,56 %
	Gef.: C 79,1 %	H 4,69 %

2-(4'-Dimethylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron
und 2-(4'-Dimethylamino-phenyl)-4.5-benzo-
cumaron-methojodid:

2 g (0.0077 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden mit 20 ml (0.14 Mol) Methyljodid in 100 ml Methanol 8 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Es setzte sich ein wasserlöslicher, gelber Niederschlag ab. Ausbeute: 0,8 g (24,3 % d.Th.). Nach 3 Kristallisationen aus Wasser schmolz diese weiße Substanz bei 213-215°.

4,156 mg Substanz: 8,92 mg CO₂ ; 1,75 mg H₂O.

C ₂₁ H ₂₀ JNO (429.298)	Ber.: C 58,75 %	H 4,59 %
	Gef.: C 58,57 %	H 4,71 %

Die Mutterlauge wurde bis zur Trockene i.V. eingedampft. Es blieb eine braune, schmierige Masse zurück. Diese wurde in einem Gemisch Benzol - Cyclohexan (1:1) gelöst und an einer Säule, bestehend aus einer 25 cm hohen Schicht Al₂O₃ und 3 cm hohen Schicht von Carboraffin "C" chromatographiert. Der Durchmesser der Säule war 2 cm. Mit einem Gemisch von Benzol - Cyclohexan wurde eluiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i.V. blieben 300 mg einer gelben Substanz zurück, welche bei 208-209° schmolz. Zur Analyse wurde nochmals aus Ligroin kristallisiert, der Schmp. war dann 208-210,5°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 357, \epsilon = 3,85 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 323, \epsilon = 1,75 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 213, \epsilon = 1,95 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 274, \epsilon = 0,5 \times 10^4$).

4,460 mg Substanz: 13,63 mg CO₂ ; 2,46 mg H₂O.

C ₂₀ H ₁₇ NO (287.34)	Ber.: C 83,59 %	H 5,96 %
	Gef.: C 83,40 %	H 6,17 %

2-(4'-β-Hydroxyäthylamino-phenyl)-4.5-
benzo-cumaron:

6,4 g (0.025 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden in 200 ml Äthanol gelöst. Man leitete in die braune, fluoreszierende Lösung 9 g Äthylenoxid ein, füllte die Mischung in eine Sektfflasche, die luftdicht verschlossen wurde; dann erwärmte man das Gemisch 4 Stdn. lang im Wasserbad bei 60°. Hierauf wurde auf ca. 50 ml eingeengt und die braune, blaufluoreszierende Lösung in den Eisschrank gestellt. Es fiel eine braune Substanz aus. Diese kochte man dreimal mit je 100 ml Ligroin aus und kristallisierte den Rückstand aus Benzol. Es fiel 1 g (17,5 % d.Th.) eines blauschimmernden, kristallinen Produktes mit einem Schmp. von 167-168,5° an. Nach einer weiteren Kristallisation aus Benzol war der Schmp. 169-170°.

4,820 mg Substanz: 13,99 mg CO₂ ; 2,44 mg H₂O.

C ₂₀ H ₁₇ NO ₂ (303.34)	Ber.: C 79,18 %	H 5,65 %
	Gef.: C 79,21 %	H 5,66 %

Teil III

Darstellung von substituierten 2-Aryl-benztriazolen.

A) Darstellung von substituierten 2-Aryl-benztriazolen durch Umsetzungen von 5-Nitro- bzw. 5-Amino-2-phenyl-benztriazol.

1) 5-Benzoylamino-2-phenyl-benztriazol:

1 g (0.00475 Mol) 5-Amino-2-phenyl-benztriazol wurde in 25 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 5 ml Benzoylchlorid 10 Min. lang am Rückfluß gekocht; dann wurde die bräunliche Lösung in 200 ml n-NaOH eingerührt. Es fiel eine rotbraune Substanz aus, welche abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Diese Substanz wurde nach dem Trocknen aus Benzol kristallisiert. Man erhielt 1,2 g (80,3 % d.Th.) weiße, in feinen Nadelchen kristallisierende Substanz, die bei 209-210° schmolz. Nach zwei weiteren Kristallisationen war der Schmp. 210,5-212°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 328$, $\epsilon = 2,65 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 290$, $\epsilon = 1,2 \times 10^4$;

$\lambda_{\text{Max.2}} = 244$, $\epsilon = 2,1 \times 10^4$).

4,096 mg Substanz: 10,91 mg CO₂ ; 1,56 mg H₂O.

C₁₉H₁₄N₄O (314.33) Ber.: C 72,60 % H 4,49 %

Gef.: C 72,69 % H 4,26 %

2) 5-(p-Methoxy-benzoylamino)-2-phenyl-benztriazol:

0,7 g (0.0033 Mol) 5-Amino-2-phenyl-benztriazol wurden in 25 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und dann mit 5 ml p-Methoxy-benzoylchlorid (91% BAYER) 10 Min. lang gekocht. Man brachte die bräunliche Lösung in 300 ml n-NaOH ein, wobei ein rosafarbener Niederschlag auftrat. Der Niederschlag wurde abfiltriert, bei 100° getrocknet

und aus Benzol an Al_2O_3 chromatographiert (Säule: Füllhöhe 5 cm, Durchmesser 2 cm). Mit Benzol wurde eluiert und das Eluat i.V. eingedampft. Weißer Rückstand 0,7 g (= 63,5 % d.Th.) vom Schmp. 205-207°. Zwei weitere Kristallisationen ergaben einen Schmp. von 210,5-211°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 331, \epsilon = 2,81 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 296, \epsilon = 1,58 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Max.2}} = 270,5, \epsilon = 2,4 \times 10^4$).

4,172 mg Substanz: 10,75 mg CO_2 ; 1,75 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (344.36)	Ber.: C 69,75 %	H 4,68 %
	Gef.: C 69,14 %	H 4,69 %

3) 5-Nitro-(2'.4'-dinitro-phenyl)-
benztriazol ²⁷⁾:

12 g (0.05 Mol) feingemörsertes 5-Nitro-2-phenyl-benztriazol wurden in 300 ml H_2SO_4 konz. gelöst. Zu dieser schwarzbraunen Lösung gab man innerhalb 5 Min. 12 g (0.142 Mol) feingemörsertes NaNO_3 . Die Temperatur stieg auf 38°. Der Ansatz blieb 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann in 2 l Eiswasser eingetragen; dabei entstand ein gelbweißer, voluminöser Niederschlag, der nach der ersten Kristallisation aus Eisessig 4 g (24,2 % d.Th.) gelbes Pulver vom Schmp. 230-235° ergab. Eine Probe wurde zur Analyse 3 mal aus Eisessig, einmal unter Zusatz von Aktivkohle, kristallisiert. Der Analysenschmelzpunkt war 240-242°. Löste man wenig Substanz in Aceton, so trat eine orangerote Färbung auf, die sich nach Zusatz von Alkali vertiefte.

3,728 mg Substanz: 0,850 ml N (30°; 751 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ (330.21)	Ber.: N 25,46 %
	Gef.: N 25,40 %

Literaturangabe: Schmp. 239-240°.

- 4) 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-benztriazol und die Folgeprodukte 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol, 5-Acetylamino-2-(4'-acetylamino-phenyl)-benztriazol und 5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol.

5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-benztriazol:

12 g (0.05 Mol) 5-Nitro-2-phenyl-benztriazol wurden fein gemörsert und langsam in 300 ml H_2SO_4 konz. eingetragen. Die Substanz ging mit schwarzbrauner Farbe in Lösung. Man gab binnen 15 Min. in kleinen Anteilen 4,5 g (0.053 Mol) fein gemörsertes NaNO_3 zu. Die Temperatur stieg nicht über 30° . Nach 24 stündigem Stehen goß man den Ansatz in 2 l Eiswasser ein. Ein voluminöser Niederschlag wurde i.V. über P_2O_5 getrocknet und ergab nach einer Kristallisation aus Eisessig 6,5 g (45,5 % d.Th.) gelbbraune Nadeln vom Schmp. $202-210^\circ$. Eine Probe wurde zur Analyse noch 3 mal aus Ameisensäure kristallisiert. Der Schmp. stieg dabei auf $209-211,5^\circ$ an. Bei einem weiteren Ansatz mit 5 g (0.059 Mol) NaNO_3 betrug die Ausbeute 7,25 g (51 % d.Th.).

4,023 mg Substanz: 7,45 mg CO_2 ; 0,84 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_4$ (285.21)	Ber.: C 50,53 %	H 2,47 %
	Gef.: C 50,54 %	H 2,34 %

5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol:

6,5 g (0.0288 Mol) 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-benztriazol wurden in 300 ml Äthanol zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Suspension gab man eine Lösung von 60 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in 75 ml Salzsäure konz. und kochte $1/2$ Stde. lang unter Rückfluß; dabei ging das Ausgangsprodukt in Lösung und es fiel langsam ein hellgelber, feiner Niederschlag aus. Man erhielt 6 g (88,5 % d.Th. 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol $\times 2 \text{HCl}$ als hellgelbes Pulver. Durch 1 stündiges Digerieren mit

4n-NaOH wurde die Base freigesetzt. Ausbeute: 4,5 g (88,5 % d.Th.). Nach 2 Kristallisationen aus Toluol bekam man gelbe, warzige Kristalle vom Schmp. 199,5 - 200,5°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 380, \epsilon = 2,45 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 333, \epsilon = 1,17 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 308, \epsilon = 1,65 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 281,5, \epsilon = 0,95 \times 10^4$).

5-Acetylamino-2-(4'-acetylamino-phenyl)-benztriazol³¹⁾: 1 g (0.0044 Mol) 5-

Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol wurden mit 50 ml Essigsäureanhydrid übergossen. Dabei ging die Substanz zuerst in Lösung, es fiel aber sofort das acetylierte Produkt aus. Man erhitzte 10 Min. lang zum Sieden und rührte die Reaktionsmischung in 200 ml Leitungswasser ein. Bei der Zersetzung des Essigsäureanhydrids fiel ein Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen i.V. über P_2O_5 wurde die weiße Substanz aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute: 0,8 g (59 % d.Th.); Schmp. 300-310°. Man löste die Substanz in Benzol und chromatographierte an Al_2O_3 . Mit Benzol wurde eluiert und das Eluat i.V. eingedampft. Die zurückbleibende, gelbweiße Substanz wurde noch 2 mal aus Eisessig kristallisiert. Man erhielt so eine gelbliche, körnige Substanz vom Schmp. 309-312°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 351, \epsilon = 3,90 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 285,5, \epsilon = 0,54 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 270,5, \epsilon = 1,0 \times 10^4$).

4,318 mg Substanz: 9,80 mg CO_2 ; 1,88 mg H_2O .

$C_{16}H_{15}N_5O_2$ (309.32)	Ber.: C 62,12 %	H 4,88 %
	Gef.: C 61,94 %	H 4,87 %

5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol:

4,5 g (0,02 Mol) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol wurden mit 50 ml Salzsäure konz. und 100 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 100 ml Wasser wurde bei 0-5° mit einer Lösung von 2,8 g (0,0406 Mol) NaNO_2 in 30 ml Wasser tetrazotiert. Die dunkelrote Tetrazoniumsalzlösung wurde in eine Lösung von 10 g (0,10 Mol) Cu(I) chlorid in 100 ml Salzsäure konz. eingetragen. Der dunkelbraune Niederschlag wurde in 300 ml Benzol gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert; beim Eindampfen der Lösung i.V. erhielt man 3,6 g (68,5 % d.Th.) einer schwach gelben Substanz vom Schmp. 188-190°. Eine Probe wurde zur Analyse noch 2 mal aus Eisessig kristallisiert, der Schmp. veränderte sich nicht mehr.

4,563 mg Substanz: 9,11 mg CO_2 ; 1,08 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_3$ (264,114)	Ber.: C 54,57 %	H 2,76 %
	Gef.: C 54,48 %	H 2,65 %

5) 5-Nitro-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol und die daraus dargestellten Verbindungen, 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol und 5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol.

5-Nitro-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol:

9 g (0,044 Mol) 2,4-Dinitro-chlorbenzol wurden in 150 ml Äthanol gelöst und mit 13 g (0,093 Mol) 4-Chlor-phenylhydrazin sowie 9 g NaHCO_3 3 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Nach 1 1/2 Stdn. fielen aus dem Reaktionsgemisch braune Kristalle aus. Man ließ den Ansatz 10 Stdn. lang stehen und filtrierte dann die braune Kristallmasse rasch ab. Es wurde mit Methanol gewaschen bis die Waschflüssigkeit nur mehr schwach gelb ablief und anschließend mit 50 ml heißem Wasser. Man

bekam 6,5 g (53,3 % d.Th.) braune, glitzernde Kristalle vom Schmp. 170-180°. Zur Analyse wurde 1 g in 80 ml Benzol gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Nach 2 Kristallisationen aus Äthanol fielen hellbraune, feine Schuppen vom Schmp. 184-185° aus.

4,331 mg Substanz: 8,41 mg CO_2 ; 1,02 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClN}_4\text{O}_2$ (278.66) Ber.: C 52,47 % H 2,57 %
Gef.: C 52,99 % H 2,64 %

5-Amino-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol:

5 g (0.0183 Mol) 5-Nitro-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol wurden mit 200 ml Äthanol und einer Lösung von 20 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml Salzsäure konz. 15 Min. lang am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte ein weißgelber Niederschlag abfiltriert werden. Aus dem Salz wurden mit 4n-NaOH 3,2 g (72 % d.Th.) der grüngelben Base in Freiheit gesetzt. Eine Probe wurde zur Analyse 3 mal aus Isopropanol kristallisiert. Man bekam gelbe, glänzende Schuppen vom Schmp. 228-229°.

4,078 mg Substanz: 8,78 mg CO_2 ; 1,35 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4$ (244.68) Ber.: C 58,90 % H 3,70 %
Gef.: C 58,76 % H 3,70 %

5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol:

2,5 g (0.0122 Mol) 5-Amino-2-(4'-chlor-phenyl)-benztriazol wurden in 500 ml Dimethylformamid gelöst, mit 50 ml Salzsäure konz. sowie 100 ml Wasser versetzt und bei 0-5° durch Zugabe einer Lösung von 1 g (0.0145 Mol) NaNO_2 in 10 ml Wasser diazotiert. Nach 2 Stdn. lag eine intensiv rote, klare Lösung vor. Diese wurde in schnellem Strahl zu einer Lösung von 10 g (0.1 Mol) Cu(I)chlorid in 100 ml Salzsäure konz. gerührt. Unter Stickstoffentwicklung bildete sich ein gelbbrauner Nie-

derschlag. Nach Zugabe von 1 l Wasser wurde aufgeköcht und filtriert. Die braune Masse wurde in Benzol gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert; beim Eindampfen i.V. fielen 1 g einer gelben Substanz vom Schmp. $176-178^\circ$ an. Nach 3 Kristallisationen aus Eisessig war der Schmp. $188-189,5^\circ$. Der Mischschmp. mit Substanz (III,4,d) ergab keine Depression. Auch im Aussehen und in der Löslichkeit waren die beiden Produkte gleich.

6) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol
durch Reduktion aus 5-Amino-2-(4'-nitro-
phenyl)-benztriazol ³¹⁾:

1 g (0.0394 Mol) 5-Amino-2-(4'-nitro-phenyl)-benztriazol wurde mit 20 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15 ml Salzsäure konz. und 50 ml Äthanol 1/2 Stde. lang unter Rückfluß gekocht. Eine geringe Trübung wurde abfiltriert. Man stellte die gelbe Lösung in den Eisschrank. Nach 20 Stdn. waren gelbe, körnige Kristalle ausgefallen. Durch Behandlung mit 4n-NaOH erhielt man 0,5 g (56 % d.Th.) der freien Base vom Schmp. $197-198^\circ$. Der Mischschmp. mit der Substanz (III,4,b) ergab keine Depression.
Literaturangabe: Schmp. $196-197^\circ$.

B) Darstellung von 2-Phenyl-benztriazolen durch Oxydation von o-Aminoazofarbstoffen.

1) 2-Phenyl-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol] ^{32).}

a) Oxydation in Eisessig mit CrO_3 :

10 g (0.0405 Mol) Benzol-(azo 1)-naphthylamin-(2)³²⁾ wurden in 200 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Farbstofflösung gab man langsam die Lösung von 10 g CrO_3 in 40 ml Wasser. Es trat eine starke Erhitzung auf. Durch Einstellen in ein kaltes Wasserbad wurde gekühlt. Nach einer Stunde versetzte man mit der dreifachen Menge Wasser; dabei fiel eine braune Masse aus. Man erhielt nach 4 Kristallisationen aus Eisessig, einmal davon unter Zusatz von Aktivkohle, 0,9 g (9,1 % d.Th.) warzige, weiße Kristalle vom Schmp. 105-107°.

Literaturangabe: Schmp. 107-108°.

Die Ausbeute konnte auf 1,5 g (15,2 % d.Th.) gesteigert werden, wenn man bei gleicher Menge an Ausgangsmaterial sowohl die Reaktionszeit auf 15 Min. verkürzte, als auch die Lösungsmittelmenge auf 100 ml und die Menge an CrO_3 auf 5 g verminderte.

$\lambda_{\text{Max.1}} = 352, \epsilon = 2,02 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 345, \epsilon = 1,55 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 335, \epsilon = 2,1 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 303, \epsilon = 0,66 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.3}} = 278,5, \epsilon = 3,25 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.3}} = 244, \epsilon = 0,6 \times 10^4$).

b) Oxydation in Pyridin mit CrO_3 : 1 g

CrO_3 wurde in kleinen Portionen zu 20 ml Pyridin gegeben, es trat Gelbfärbung ein und am Boden setzte sich der gebildete Chrom-Pyridin-Komplex ab ⁴⁰⁾. Nach Zuga-

40) G.J. P o o s , G.E. A r t h , R.E. B e y l e r and L.H. S a r e t t , J.Amer.chem.Soc. 75, 425 (1953).

be einer Lösung von 1 g (0.00406 Mol) Benzol-(azo 1)-naphthylamin-(2) erwärmte sich die Mischung und färbte sich dunkel. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 30° stieg. Unter öfterem Umschütteln ließ man den Ansatz 24 Stdn. lang stehen und rührte ihn dann in eine Mischung von 10 ml H₂SO₄ konz. und 100 ml Wasser ein. Die ausgefallene, braune Masse ergab nach 4 Kristallisationen aus Eisessig 0,5 g (50,5 % d.Th.) schwach rotstichige, weiße, warzige Kristalle vom Schmp. 102-104°. Der Mischschmp. mit der Literatursubstanz ergab keine Depression.

c) Oxydation in Pyridin mit Kupferacetat:

20 g (0.082 Mol) Benzol-(azo 1)-naphthylamin-(2) wurden in 300 ml Pyridin mit 25 g (0.148 Mol) Kupferacetat ³⁵⁾ 11 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Die braune Lösung wurde in ein Gemisch von 2 l Wasser und 300 ml Salzsäure konz. eingetragen. Das ausgefallene, rötlich-weiße Produkt ergab nach 2 Kristallisationen aus Isopropanol unter Zusatz von Aktivkohle gelbweiße Kristalle vom Schmp. 101-103° in einer Ausbeute von 10,5 g (55 % d.Th.).

2) 2-Phenyl-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol-disulfonsäure-(5'.7')].

Benzol-(azo 1)-naphthylamin-(2)-disulfonsäures-Natrium-(5.7): 18,6 g (0.2

Mol) Anilin wurden mit 50 ml Salzsäure konz. zum Sieden gebracht, mit 200 ml Wasser versetzt und bei 0-5° mit einer Lösung von 14 g (0.205 Mol) NaNO₂ in 20 ml Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wurde mit einer Spatelspitze Aktivkohle versetzt und filtriert. Hierauf wurde sie in schnellem Flusse zu der mit KOH

neutralisierten Lösung von 60 g (0.2 Mol) 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) in 200 ml Wasser zugemischt. Zur Vervollständigung der Kupplung wurde nach Zusatz von Natriumacetat noch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Die orangerote Farbstofflösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Zur Entfernung des Natriumacetats wurde das Farbstoffpulver 4 mal mit 500 ml Äthanol ausgekocht. Die Ausbeute betrug 65 g (80 % d.Th.).

2-Phenyl-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol-
disulfonsäure-(5'.7')]: 65 g (0.159 Mol)

Benzol-(azo 1)-naphthylamin-(2)-disulfonsäures-Natrium-(5.7) wurden in 1,3 l Wasser gelöst und nach Zugabe von 320 ml Ammoniak (25 %) mit 120 g kristallinem Kupfersulfat 3 Stdn. lang gekocht. Die blaurote Lösung färbte sich grün. Das Kupfersalz wurde mit NaCl ausgesalzen und mit NaOH in das Natriumsalz überführt. Nach zweimaligem Lösen in Wasser und Aussalzen mit NaCl erhielt man das Natriumsalz in einer Ausbeute von 32 g (49,7 % d.Th.). Das gelbe, hygroskopische Pulver löste sich leicht in Wasser und fluoreszierte in wässriger Lösung schwach blauviolett. Die Überführung in die entsprechende Säure gelang durch Kationenaustausch mit Levatit 86. Die Identität der Verbindung wurde durch Vergleich der UV-Spektren und der Fluoreszenzspektren mit 2-Phenyl-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol] bewiesen.

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Max.1}} &= 355, \epsilon = 1,85 \times 10^4 ; \lambda_{\text{Min.1}} = 347, \epsilon = 1,22 \times 10^4 ; \\ \lambda_{\text{Max.2}} &= 345, \epsilon = 1,3 \times 10^4 ; \lambda_{\text{Min.2}} = 341, \epsilon = 1,28 \times 10^4 ; \\ \lambda_{\text{Max.3}} &= 337, \epsilon = 1,69 \times 10^4 ; \lambda_{\text{Min.3}} = 314, \epsilon = 0,6 \times 10^4 ; \\ \lambda_{\text{Max.4}} &= 281,5, \epsilon = 2,8 \times 10^4 ; \lambda_{\text{Min.4}} = 256,4, \epsilon = 0,55 \times 10^4). \end{aligned}$$

3) 4.4'-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-triazolyl-(2'')]-diphenyl ³¹⁾.

a) Oxydation in Nitrobenzol mit PbO₂ und Kupferpulver: 10 g (0.0206 Mol) Diphenyl-4.4'-Bis-[< azo 1 >-naphthyl-amin-(2)] wurden in 300 ml Nitrobenzol gelöst und mit 500 mg Kupferpulver und 10 g PbO₂ 8 Stdn. lang am Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wurde filtriert und i.V. auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Es kristallisierten feine, braune Blättchen, welche nach drei weiteren Kristallisationen bei 349-351° schmolzen. Ausbeute: 2 g (20 % d. Th.). Die Substanz fluoresziert in Benzol und in Naphthalin blauviolett.

4,967 mg Substanz: 0,770 ml N (28°; 751 mm).

C₃₂H₂₀N₆ (488)

Ber.: N 17,22 %

Gef.: N 17,36 %

Literaturangabe: Schmp. 317°.

b) Oxydation in Pyridin mit Kupferacetat:

10 g (0.0206 Mol) Diphenyl-4.4'-bis-[< azo 1 >-naphthyl-amin-(2)] wurden 14 1/2 Stdn. lang mit 45 g (0.25 Mol) Kupferacetat ³⁵⁾ in 300 ml Pyridin gekocht. Die braune Lösung wurde in verdünnte Salzsäure (2 l Wasser + 300 ml Salzsäure konz.) eingetragen. Es fiel eine rötlich-braune Masse aus. Diese wurde nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Wasser gewaschen. 3 Kristallisationen aus Nitrobenzol, einmal unter Zusatz von Aktivkohle, ergaben 4,1 g (41 % d.Th.) braune Schuppen vom Schmp. 367-369°.

4) 4.4'-Bis-[5''.6''-dimethoxy-benztriazolyl-(2'')]-diphenyl.

Diphenyl-4.4'-bis-[<azo 5>-4-amino-brenz-
catechin-dimethyläther]: 4,6 g (0.025

Mol) Benzidin wurden tetrazotiert und mit 7,6 g (0,05 Mol) 4-Aminoveratrol (4-Amino-brenzcatechin-dimethyläther) zu einem roten Farbstoff gekuppelt. Die Ausbeute betrug 12 g (100 % d.Th.).

4.4'-Bis-[5''.6''-dimethoxy-benztria-
zolyl-(2'')]-diphenyl: 10 g (0.0196 Mol)

Diphenyl-4.4'-bis-[<azo 5>-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther] wurden in 200 ml Pyridin mit 50 g (0.292 Mol) Kupferacetat 6 Std. lang unter Rückfluß gekocht; beim Eintragen in eine Mischung von 250 ml Salzsäure konz. und 250 ml Wasser fiel eine rotbraune Substanz aus. Aus Nitrobenzol kristallisierten 4,5 g (45 % d.Th.) eines gelbbraunen Produktes aus, welches über 365° schmolz. Nach 3 weiteren Kristallisationen aus Nitrobenzol war der Schmp. 382-386°.

4,375 mg Substanz: 10,61 mg CO₂ ; 1,74 mg H₂O.

C ₂₈ H ₂₄ N ₆ O ₄ (508,52)	Ber.: C 66,13 %	H 4,75 %
	Gef.: C 66,18 %	H 4,45 %

5) 4.4'-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-tria-
zolyl-(2'')-disulfonsäure-(5'''.7''')]-
diphenyl.

Diphenyl-4.4'-bis-[<azo 1>-naphthylamin-
(2)-disulfonsaures-Natrium-(5.7)]:

18,4 g (0.1 Mol) Benzidin wurden mit 50 ml Salzsäure konz. aufgeköcht, mit 100 ml Wasser versetzt und bei 0-5° durch Zugabe einer Lösung von 13,8 g (0,2 Mol) NaNO₂ in 50 ml Wasser tetrazotiert. Die Tetrazonium-

salzlösung wurde in schnellem Flusse zu der mit KOH neutralisierten Lösung von 60,1 g (0,2 Mol) 2-Aminonaphthyl-disulfonsäure-(5.7) in 100 ml Wasser gerührt. Man gab sofort 50 g Natriumacetat hinzu und rührte das Gemisch noch 2 Stdn. lang bei Raumtemperatur. Die sirupöse Farbstofflösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in einer Reibschale gemörsert und mit je 400 ml Äthanol viermal ausgekocht. Man bekam 56 g (70 % d.Th.) eines schwarzen Pulvers, welches sich in Wasser mit kirschroter Farbe löste.

4.4'-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-triazolyl-(2'')-disulfonsäure-(5'''.7''')]-diphenyl: 56 g (0.07 Mol) Diphenyl-4.4'-bis-[(azo 1)-naphthyl-amin-(2)-disulfonsäures-Natrium-(5.7)] wurden mit 120 g kristallinem Kupfersulfat in 1,3 l Wasser und 320 ml Ammoniak (25%) gelöst und 7 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Beim Aussalzen mit NaCl fiel das Kupfersalz der Verbindung als gelbbraune, amorphe Substanz an. Man löste erneut in einem Liter Wasser, erwärmte auf 80° und gab 100 ml 30% NaOH zu. Das ausgefallene Kupferoxid wurde abfiltriert und aus dem Filtrat das Natriumsalz durch Zugabe von Natriumacetat ausgesalzen. Zur weiteren Reinigung wurde dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Es fielen 8,4 g (15 % d.Th.) eines gelben Natriumsalzes an, welches in Wasser gelöst blauviolett fluoreszierte. Die freie Säure wurde durch Kationenaustausch an Levatit 86 erhalten.

3,884 mg Substanz: 6,58 mg CO₂ ; 1,19 mg H₂O.

Rückstand 0,119 mg.

C₃₂H₂₀N₄O₁₂S₄ (808.82) Ber.: C 47,53 % H 2,48 %
Gef.: C 46,23 % H 3,43 %

6) 4'.6-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-
triazolyl-(2'')] -2-phenyl-(1')-thionaph=
then-1.1-dioxid (XXIX).

2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid-4'.6 -
bis-[< azo 1>-naphthylamin-(2)] :

27 g (0.1 Mol) 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 50 ml Salzsäure konz. aufgekocht, mit 500 ml Wasser versetzt und bei 5-10° mit einer Lösung von 6,9 g (0.2 Mol) NaNO₂ in 50 ml Wasser tetrazotiert. Die intensiv orangerote Tetrazoniumsalzlösung wurde mit einer Spatelspitze Aktivkohle versetzt und filtriert. Man bereitete eine Lösung von 56 g (0.2 Mol) β-Naphthylamin in 1 l Äthanol und fügte 75 g Natriumacetat hinzu. Die Tetrazoniumsalzlösung wurde in schnellem Flusse der β-Naphthylamin-Lösung zugemischt. Es schieden sich 56,8 g (98 % d.Th.) eines kirschroten Farbstoffes ab.

4'.6-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-
triazolyl-(2'')] -2-phenyl-(1')-thio=
naphthen-1.1-dioxid:

a) Oxydation in Nitrobenzol mit PbO₂
und Kupferpulver: 5,8 g (0.01 Mol) 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid-4'.6 -bis-[<azo 1>-naphthylamin-(2)] wurden in 250 ml Nitrobenzol mit 500 mg Kupferpulver und 5 g PbO₂ 8 Stdn. lang am Rückfluß gekocht. Noch heiß wurde vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung i.V. auf etwa die Hälfte des Volumens eingeeengt. Die gewünschte Substanz kristallisierte in gelben, feinen Blättchen. Nach 3 weiteren Kristallisationen aus Nitrobenzol, einmal unter Zusatz von Aktivkohle, bekam man 2,0 g (36,4 % d.Th.) feine, gelbe Blättchen vom Schmp. 359-361°. Dieses Produkt fluoresziert in org. Lösungsmitteln intensiv blaugrün.

4,838 mg Substanz: 0,618 ml N (28°, 751 mm).

$C_{34}H_{20}N_6O_2S$ (576.64) Ber.: N 14,58 %

Gef.: N 14,31 %

b) Oxydation in Pyridin mit Kupferacetat:

Das Gemisch aus 6 g (0.0115 Mol) 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid-4'.6 -bis-[(azo 1)-naphthylamin-(2)], 15 g (0.083 Mol) Kupferacetat und 150 ml Pyridin wurde 7 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht und dann in verdünnte Salzsäure (2 l Wasser, 200 ml Salzsäure konz.) eingetragen. Es blieben 5,2 g Rohprodukt. Nach 2 Kristallisationen aus Nitrobenzol, einmal davon mit Aktivkohle, erhielt man 1,4 g (23,5 % d.Th.) gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 375-378°. Die Substanzen aus a) und b) sind durch Mischschmp. identisch.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 403, \epsilon = 6,25 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 310, \epsilon = 1,10 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Max.2}} = 266,5, \epsilon = 4,15 \times 10^4$).

7) 4'.6-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-triazolyl-(2'')-disulfonsäure-(5'''.7''')]-2-phenyl-(1')-thionaphthen-1.1-dioxid (XXX).

2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid-4'.6 -bis-[(azo 1)-naphthylamin-(2)-disulfonsäures-Na-5.7]: 6,7 g (0.025 Mol) 6-

Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 20 ml Salzsäure konz. zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 150 ml Wasser mit 3,46 g (0,05 Mol) $NaNO_2$ bei 3-5° tetrazotiert. Diese Tetrazoniumsalzlösung gab man in schnellem Strahl zu einer Lösung von 15,3 g (0.05 Mol) 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7) in 100 ml 1n-NaOH, welcher 50 g Natriumacetat zugesetzt wurden. Es entstand eine violettrote Farbstofflösung.

die auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht wurde. Man kochte die grün schillernde Masse 3 mal mit 500 ml Äthanol aus. Die Ausbeute betrug dann 35 g. Dies wäre mehr als 100 % d.Th. 24,5 g = 100 % d.Th. bezogen auf das Tetranatriumsalz. Der Rest ist Kochsalz und Natriumacetat.

4'.6-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-
triazolyl-(2'')-disulfonsäure-(5'''.
7''')]-2-phenyl-(1')-thionaphthen-1.1-
dioxid: 35 g obigen Farbstoffes, ent-

sprechend 24,5 g (0.025 Mol) reinem Produkt, wurden mit 30 g krist. Kupfersulfat und 84 ml Ammoniak (20 %) in 350 ml Wasser 5 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich langsam grün. Das Kupfersalz fiel beim Aussalzen mit NaCl als braungrüner Niederschlag an. Dieser wurde in 500 ml Wasser gelöst, auf 80-85° erwärmt und mit 25 ml Natronlauge (30%) versetzt; dabei fiel Kupferoxyd aus, welches abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat konnte durch Sättigen mit Kochsalz das Natriumsalz in einer Ausbeute von 15,1 g (61 % d.Th.) ausgefällt werden. Zur weiteren Reinigung wurde noch zweimal in Wasser gelöst und die Verbindung mit Natriumacetat ausgefällt. Das gelbgrüne Produkt löste sich leicht in Wasser und zeigte in Lösung eine prächtige, gelbgrüne Fluoreszenz. Die entsprechende Säure konnte durch Kationenaustausch an Ievatit 86 gewonnen werden. Sie fluoreszierte in Wasser grün und in Äthanol blau-grün.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 398, \epsilon = 5,9 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 327, \epsilon = 1,27 \times 10^4$;
 $\lambda_{\text{Max.2}} = 277,5, \epsilon = 3,95 \times 10^4$).

8) 2-[4''-Thionaphthyl-(2''')-dioxid-(1'''.
1''')-phenyl-(1'')]-[naphtho-1'.2': 4.5-
triazol]-(XXVII).

2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid-(4'
azo 1)-naphthylamin-(2): 2,5 g (0.01 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden durch Erhitzen mit 30 ml Salzsäure konz. in das entsprechende Hydrochlorid überführt. Nach Zusatz von 250 ml Wasser wurde bei 0-3° durch Zutropfen einer Lösung von 1 g (0.0146 Mol) NaNO₂ in 20 ml Wasser diazotiert. Dies dauerte 2 Stunden. Der Überschuß an NaNO₂ wurde durch Harnstoffzusatz beseitigt. Die Diazoniumsalzlösung rührte man schnell zu einer Lösung von 1,4 g (0.01 Mol) β-Naphthylamin in 400 ml Äthanol und gab sofort 50 g Natriumacetat dazu. Es fiel ein kirschroter Farbstoff aus. Die Rohausbeute betrug 41 g (100 % d.Th.) vom Schmp. 221-223°. Der Farbstoff löste sich mit blauer Farbe in H₂SO₄ konz. und schied sich beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

2-[4''-Thionaphthyl-(2''')-dioxid-(1'''.1''')-phenyl-(1'')]-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol]:
4,1 g (0.01 Mol) 2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid-(4' azo 1)-naphthylamin-(2) wurden mit 10 g (0.055 Mol) Kupferacetat in 150 ml Pyridin 30 Min. lang unter Rückfluß gekocht; dann trug man die grünblaue Lösung in eine Mischung von 80 ml Salzsäure konz. und 300 ml Wasser ein. Der grauweiße Niederschlag wurde dreimal aus Glykolmonomethyläther, einmal unter Zusatz von Aktivkohle, kristallisiert, wobei 0,9 g (22 % d.Th.) gelbe, feine Schuppen anfielen, die bei 290-291,5° schmolzen. Zur weiteren Reinigung wurde noch aus Tetrahydrofuran an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 5 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Der Schmp. veränderte sich jedoch nicht

mehr. Diese Substanz zeigte eine kräftige, reinblaue Fluoreszenz.

5,233 mg Substanz: 0,464 ml N (25°, 736 mm).

$C_{24}H_{15}N_3O_2S$ (409.45) Ber.: N 10,27 %

Gef.: N 9,87 %

($\lambda_{Max.1} = 376$, $\epsilon = 5,40 \times 10^4$; $\lambda_{Min.1} = 313$, $\epsilon = 1,25 \times 10^4$;

$\lambda_{Max.2} = 285,5$, $\epsilon = 2,75 \times 10^4$).

9) 2-[4''-Thionaphthyl-(2'')-dioxid-(1'')-1''-phenyl-(1'')]-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol]-5'.7'-disulfonsäure (XXVIII).

2-Phenyl-thionaphthen-1.1-dioxid-(4' azo 1)-naphthylamin-(2)-disulfonsäures-Na-(5.7): 5,1 g (0.02 Mol) 2-(4'-Amino-

phenyl)-thionaphthen-1.1-dioxid wurden mit 8 ml Salzsäure konz. in einem Mörser angeteigt und nach Zusatz von 100 ml H₂O mit 1,4 g (0.02 Mol) diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung rührte man zu einer Lösung von 6 g (0.02 Mol) β -Naphthylamin-disulfonsäure-(5.7) in 100 ml Wasser. Zur Vervollständigung der Kupplung wurde die Farbstofflösung nach Zusatz von 50 g Natriumacetat 1/2 Stde. lang bei Zimmertemperatur gerührt. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad blieb eine rote, kristalline Masse zurück.

2-[4''-(Thionaphthyl-(2'')-dioxid-(1'')-1'')-phenyl-(1'')]-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol]-5'.7'-disulfonsäure: Die Gesamtmenge des oben be-

schriebenen Farbstoffes wurde in 200 ml Wasser gelöst und mit 24 g Kupfersulfat krist. sowie 45 ml Ammoniak konz. 4 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Dabei färbte

sich die Lösung erst braun und dann grün. Mit Kochsalz konnte eine grüne Masse ausgesalzen werden -Kupfersalz-, diese wurde wieder in 1 l Wasser gelöst und auf 80° erwärmt. Durch Zugabe von 100 ml Natronlauge 30% wurde das Produkt bei 80° entkuppert. Aus dem Filtrat konnte das Natriumsalz mit NaCl ausgefällt werden. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals in 500 ml Wasser gelöst und wieder mit Kochsalz ausgesalzen. Es fielen 4,7 g (80 % d.Th.) eines gelben Pulvers, welches leicht in Wasser löslich war und in Lösung blaugrün fluoreszierte, an. Die Überführung in die freie Säure gelang durch Kationenaustausch an Ievatit 86.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 372$, $\epsilon = 3,8 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 324$, $\epsilon = 1,09 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Max.2}} = 285,5$, $\epsilon = 2,05 \times 10^4$).

10) 2-[4'-(Cumaronyl-(2''))-phenyl-(1'')]-[naphtho-1'.2': 4.5-triazol] (XXXI).

2-Phenyl-cumaron-(4' azo 1)-naphthyl=amin-(2): 2,0 g (0.01 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron ¹⁵⁾ wurden mit 10 ml Salzsäure konz. und 200 ml Wasser zum Sieden erhitzt; dann wurde bei 5-10° durch Zugabe einer Lösung von 0,7 g (0.01 Mol) NaNO_2 in 20 ml Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung rührte man zu einer Lösung von 1,4 g (0.01 Mol) β -Naphthylamin in 200 ml Äthanol, der 30 g Natriumacetat zugefügt wurden. Es fielen 3,2 g (88 % d.Th.) eines hellroten Farbstoffes aus.

2-[4'-(Cumaronyl-(2''))-phenyl-(1'')]-
[naphtho-1'.2': 4.5-triazol]: 3,2 g

(0.088 Mol) 2-Phenyl-cumaron-(4' azo 1)-naphthylamin-(2) wurden mit 10 g (0.055 Mol) Kupferacetat in 50 ml Pyridin 2 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Anschliessend rührte man die braune Lösung in eine Mischung von 30 ml Salzsäure konz. und 200 ml Wasser ein. Es fiel eine braune Substanz aus, welche zur Reinigung in Tetrahydrofuran gelöst und an Al_2O_3 (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert wurde. Nach weiteren 2 Kristallisationen aus Glykolmonomethyläther bekam man 2,3 g (72,2 % d.Th.) hellgelbe, feine Kristalle vom Schmp. 238-240°, welche in Lösung intensiv blauviolett fluoreszierten.

4,250 mg Substanz: 12,33 mg CO_2 ; 1,45 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (361.38) Ber.: C 79,77 % H 4,18 %

Gef.: C 79,17 % H 3,82 %

($\lambda_{\text{Max.1}} = 366, \epsilon = 5,0 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 323, \epsilon = 1,62 \times 10^4$;

$\lambda_{\text{Max.2}} = 315, \epsilon = 1,7 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.2}} = 290, \epsilon = 1,28 \times 10^4$;

$\lambda_{\text{Max.3}} = 274, \epsilon = 1,6 \times 10^4$).

11) 2-[4'-(Cumaronyl-(2''))-phenyl-(1'')]-5.6-
dimethoxy-benztriazol (XXXII).

2-Phenyl-cumaron-(4' azo 5)-4-amino-
brenzcatechin-dimethyläther:

4 g (0.02 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron ¹⁵⁾ wurden mit 20 ml Salzsäure konz. und 100 ml H_2O kurz zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von weiteren 200 ml Wasser mit 1,5 g (0.0217 Mol) NaNO_2 bei 0-5° diazotiert. Die gelborangefarbene Lösung wurde zu einer Lösung von 3 g (0.02 Mol) 4-Amino-brenzcatechin-dimethyläther in 200 ml Äthanol gerührt und mit 50 g Natriumacetat versetzt.

Es fielen 5,2 g (70,2 % d.Th.) eines purpurroten Farbstoffes aus.

2-[4'-(Cumaronyl-(2'))-phenyl-(1')]-
5.6-dimethoxy-benztriazol:

5,2 g (0.014 Mol) 2-Phenyl-cumaron-(4' azo 5)-4-aminobrenzcatechin-dimethyläther wurden mit 100 ml Pyridin und 15 g (0.083 Mol) Kupferacetat 5 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht; beim Einrühren in eine Mischung von 200 ml Salzsäure konz. und 200 ml Wasser entstand eine graue Fällung. Diese wurde in 100 ml Chlorbenzol gelöst und an Al_2O_3 chromatographiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bekam man 2,9 g (56,1 % d.Th.) gelbe Substanz vom Schmp. $239-240^{\circ}$. Eine Probe wurde zur Analyse zweimal aus Eisessig kristallisiert und gab dann einen Schmp. von $240,5-242^{\circ}$. Die Substanz fluoreszierte in Lösung blau.

4,239 mg Substanz: 10,93 mg CO_2 ; 1,65 mg H_2O .

$C_{22}H_{17}N_3O_3$ (371.38) Ber.: C 71,14 % H 4,61 %
Gef.: C 70,37 % H 4,36 %

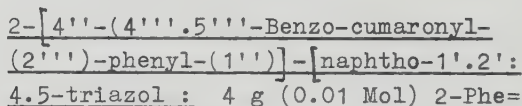
($\lambda_{Max.1} = 364$, $\epsilon = 6,7 \times 10^4$; $\lambda_{Min.1} = 298$, $\epsilon = 0,35 \times 10^4$).

12) 2-[4'-(4'''-5'''-Benzo-cumaronyl-(2'''))-
phenyl-(1'''))]-[naphtho-1'.2': 4.5-
triazol] (XXXIII).

2-Phenyl-4.5-benzo-cumaron-(4' azo 1)-
naphthylamin-(2): 2,6 g (0.01 Mol)

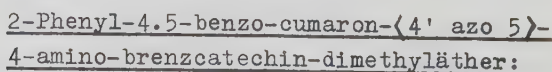
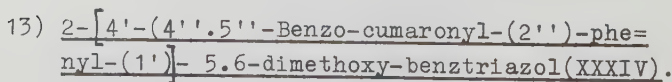
2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron ¹⁵⁾ wurden in 200 ml Dimethylformamid gelöst und nach Zugabe von 10 ml Salzsäure konz. und 100 ml H_2O mit 0,7 g (0.01 Mol) $NaNO_2$ diazotiert. Die orangerote Diazoniumsalzlösung wurde zu einer Lösung von 1,4 g (0.01 Mol)

β -Naphthylamin in 150 ml Äthanol gerührt; dann setzte man sofort 50 g Natriumacetat zu. Mit 500 ml Wasser konnte man 4,0 g (100 % d.Th.) eines roten Farbstoffes erhalten.



nyl-4.5-benzo-cumaron-(4' azo 1)-naphthylamin-(2) wurden mit 6 g (0.033 Mol) Kupferacetat in 100 ml Pyridin 5 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht; beim Eintragen in eine Mischung von 100 ml Salzsäure konz. und 100 ml Wasser entstand ein grüngrauer Niederschlag. Nach einer Kristallisation aus Dimethylformamid lagen 2,1 g (51,5 % d.Th.) feine, braune Schuppen vom Schmp. 260-271° vor. Zwei weitere Kristallisationen aus Dimethylformamid ergaben einen Schmp. von 274-276°. Eine Analysenprobe wurde in Xylol gelöst und an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert und noch zweimal aus Dimethylformamid kristallisiert. Der Analysenschmelzpunkt war 275-276°. In Lösung fluoreszierte dieses Produkt kräftig blau.
 5,361 mg Substanz: 0,490 ml N (26°, 754 mm).

C₂₈H₁₇N₃O (411.44) Ber.: N 10,21 %
 Gef.: N 10,35 %



10 g (0.0385 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron¹⁵⁾ wurden diazotiert und mit 5,9 g (0.0385 Mol) 4-Amino-brenzcatechin-dimethyläther in 200 ml Äthanol

gelöst zu einem roten Farbstoff gekuppelt. Die Ausbeute betrug 15,4 g (97,5 % d.Th.).

2-[4'-(4''.5''-Benzo-cumaronyl-(2''))-phenyl-(1'')]-5.6-dimethoxy-benzotriazol:

12 g (0.0285 Mol) 2-Phenyl-4.5-benzo-cumaron-4' azo 5'-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther wurden in 200 ml Pyridin gelöst und mit 30 g (0.165 Mol) Kupferacetat 5 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht; beim Eintragen der grünbraunen Lösung in halbkonzentrierte Salzsäure fielen 11 g (91,7 % d.Th.) eines braunen Produktes aus. Eine Kristallisation aus einem Gemisch von Glykolmonomethyläther - Dimethylformamid (1:1) brachte 7 g (58,3 % d.Th.) einer gelben Substanz vom Schmp. 285-287°. 3 weitere Kristallisationen aus Xylol änderten den Schmp. nicht mehr. Die Substanz fluoreszierte in Lösung hellblau.

4,183 mg Substanz: 11,28 mg CO₂ ; 1,79 mg H₂O.

C ₂₆ H ₁₉ N ₃ O ₃	(421.43)	Ber.: C 74,09 %	H 4,57 %
		Gef.: C 73,59 %	H 4,79 %

14) 4'.5-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-triazolyl-(2'')]-2-phenyl-(1')-cumaron (XXXV).

2-Phenyl-cumaron-4'.5-bis-[azo 1>naphthylamin-(2)]: 2,8 g (0.005 Mol) Hexachlorostannat des 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron wurden in 200 ml Wasser gelöst und nach Zusatz von 20 ml Salzsäure konz. mit 0,7 g (0.01 Mol) NaNO₂ bei 0-5° tetrazotiert. Diese Tetrazoniumsalzlösung ließ man zu einer Lösung von 1,4 g (0.01 Mol) β-Naphthylamin in 200 ml Äthanol zufließen. Nach Zugabe von 50 g Natriumacetat fielen 3,4 g (> 100 % d.Th.) eines intensiv roten Farbstoffes aus.

4'.5-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-
triazolyl-(2'')]-2-phenyl-(1')-cumaron:

2,6 g (0.005 Mol) 2-Phenyl-cumaron-4'.5-bis-[(azo 1)-naphthylamin-(2)] wurden in 110 ml Pyridin gelöst und mit 10 g (0.0555 Mol) Kupferacetat 3 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Die grüne Lösung wurde in eine Mischung von 200 ml Salzsäure konz. und 500 ml Wasser eingetragen. Es bildeten sich 1,9 g (73,0 % d.Th.) eines gelbbraunen Niederschlages vom Schmp. 295-310°. Nach einer Kristallisation aus Nitrobenzol betrug die Ausbeute 0,8 g (30,7 % d.Th.) und der Schmp. 305-311°. Die Analysenprobe hatte nach 5 weiteren Kristallisationen aus Dimethylformamid einen Schmp. von 307-312°. Diese gelben, feinen Kristalle fluoreszierten in Dimethylformamid intensiv hellblau.

4,028 mg Substanz: 11,60 mg CO₂ ; 1,48 mg H₂O.

C₃₄H₂₀N₆O (528.54) Ber.: C 77,26 % H 3,81 %
Gef.: C 78,5 % H 4,11 %

($\lambda_{\text{Max.1}} = 372, \epsilon = 7,4 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 323, \epsilon = 1,95 \times 10^4$).

15) 2-[2''-Phenyl-benztriazolyl-(5'')]-[naph=
tho-1'.2': 4.5-triazol]³¹⁾ (XXXVI):

7 g (0.0193 Mol) 2-Phenyl-benztriazol-(5 azo 1)-naphthylamin-(2) wurden mit 25 g (0.138 Mol) Kupferacetat in 150 ml Pyridin 2 1/2 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Die grüne Lösung wurde in eine Mischung von 300 ml Salzsäure konz. und 1 l Wasser eingetragen. Es fiel eine braune Substanz aus, die in 200 ml Xylol gelöst und an Al₂O₃ (Säule: Füllhöhe 20 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert wurde. Nach 2 Kristallisationen aus Xylol erhielt man 1,7 g (21,5 % d.Th.) einer weißen, körnigen Substanz vom Schmp. 237-239°.

Literaturangabe: Schmp. 238-239°.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 357, \epsilon = 4,4 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 313, \epsilon = 1,75 \times 10^4$).

16) 4'.5-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-
triazolyl-(2'')]-2-phenyl-(1')-benz=
triazol (XXXVIII).

2-Phenyl-benztriazol-4'.5-bis-[(azo 1)-
naphthylamin-(2)]: 2,9 g (0.01 Mol)

5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztriazol x 2 HCl wurden in 300 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 20 ml Salzsäure mit 1,5 g (0.0217 Mol) NaNO₂ bei 0-5° tetrazotiert. Die dunkelrote Tetrazoniumsalzlösung wurde in schnellem Flusse zu einer Lösung von 2,8 g (0.02 Mol) β-Naphthylamin in 300 ml Äthanol gegeben, welcher man 50 g Natriumacetat zugefügt hatte. Es fielen 5 g (94 % d.Th.) eines roten Farbstoffes an.

4'.5-Bis-[naphtho-1'''.2''': 4''.5''-
triazolyl-(2'')]-2-phenyl-(1')-benz=
triazol: 5 g (0.0095 Mol) 2-Phenyl-

benztriazol-4'.5-bis-[(azo 1)-naphthylamin-(2)] wurden in 100 ml Pyridin gelöst und mit 10 g (0.0555 Mol) Kupferacetat 6 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Der Kolben platzte und das Pyridin brannte ab. Der grünbraune Rückstand wurde mit Nitrobenzol aufgekocht. Man bekam 0,8 g (16 % d.Th.) einer gelbbraunen Substanz vom Schmp. 347°. Nach 3 weiteren Kristallisationen aus Nitrobenzol war der Schmp. 355-361°. Das Produkt löst sich gut in Nitrobenzol sowie in Spuren in Dimethylformamid, worin es kräftig hellblau fluoresziert.

4,129 mg Substanz: 10,97 mg CO₂ ; 1,26 mg H₂O.

C ₃₂ H ₁₉ N ₉ (529.54)	Ber.: C 72,57 %	H 3,61 %
	Gef.: C 72,50 %	H 3,41 %

(λ_{Max.1} = 379, ε = 8,4x10⁴ ; λ_{Min.1} = 318, ε = 1,72x10⁴).

17) 4'.5-Bis-[5''.6''-dimethoxy-benztriazol-
lyl-(2'')] -2-phenyl-(1')-benztriazol
 (XXVIII).

2-Phenyl-benztriazol-4'.5-bis-[azo 5]-
4-amino-brenzcatechin-dimethyläther]:

2,2 g (0.01 Mol) 5-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-benztria-
 zol wurden tetrazotiert und mit 3 g 4-Amino-brenzcate-
 chin-dimethyläther zu einem rotvioletten Farbstoff ge-
 kuppelt. Die Ausbeute betrug 5,4 g (100 % d.Th.).

4'.5-Bis-[5''.6''-dimethoxy-benztriazol-
lyl-(2'')] -2-phenyl-(1')-benztriazol:

5,4 g (0.01 Mol) 2-Phenyl-benztriazol-bis-[4'.5 azo 5]
 -4-amino-brenzcatechin-dimethyläther] wurden in 300 ml
 Pyridin gelöst und mit 30 g (0.166 Mol) Kupferacetat
 4 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht; beim Eintragen in
 eine Mischung von 200 ml Salzsäure konz. und 200 ml Was-
 ser fiel ein schmutzigbrauner Niederschlag aus. Nach 5
 Kristallisationen aus Nitrobenzol betrug die Ausbeute
 1,1 g (20,4 % d.Th.) vom Schmp. 325-327°. Diese Sub-
 stanz löste sich nur in Nitrobenzol und in Dimethylfor-
 mamid, in letzterem Lösungsmittel zeigte sie eine inten-
 sive, hellblaue Fluoreszenz.

($\lambda_{\text{Max.1}} = 380, \epsilon = 8,9 \times 10^4$; $\lambda_{\text{Min.1}} = 327, \epsilon = 1,49 \times 10^4$).

4,269 mg Substanz: 9,44 mg CO₂ ; 1,63 mg H₂O.

C ₂₈ H ₂₃ N ₉ O ₄ (549,53)	Ber.: C 61,2 %	H 4,21 %
	Gef.: C 60,35 %	H 4,27 %

Lebenslauf

Am 23.5.1933 wurde ich als zweites Kind des Fachschuloberlehrers Wilhelm Hieke und seiner Ehefrau Babette, geb. Zellner in Zwiesel, Regierungsbezirk Niederbayern, geboren. Ab September 1940 besuchte ich die Volksschule in Zwiesel und vom September 1943 bis Januar 1945 die Oberrealschule in Deggendorf. Nach einer kriegsbedingten Unterbrechung von Januar 1945 bis Mai 1946 besuchte ich bis Dezember 1950 das Humanistische Gymnasium in Metten und vom Januar 1950 bis Juli 1952 die Oberrealschule in Deggendorf. An diesem Institut bestand ich am 17. Juli 1952 die Reifeprüfung. Vom September 1952 bis Oktober 1954 war ich als Apothekerpraktikant in der Stadtapotheke Zwiesel beschäftigt. Die Pharmazeutische Vorprüfung legte ich am 6. Oktober 1954 in Regensburg ab.

Nach 7-semesterigem Studium der Pharmazie an der Universität Erlangen bestand ich am 15.3.1958 die Pharmazeutische Staatsprüfung. Im Anschluß daran legte ich am 20. 3. 1958 die Vorprüfung für Lebensmittelchemiker ab. Vom Mai 1958 bis Januar 1960 studierte ich Lebensmittelchemie und schloß dieses Studium mit der Lebensmittelchemiker-Hauptprüfung am 31.3.1960 ab.

Vom Juli 1959 an war ich am Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen als wissenschaftliche Hilfskraft tätig. Am 1. Januar 1960 wurde ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

Am 4. Juni 1960 ehelichte ich Frl. Hedwig Flohr aus Altenberg.

An der Dissertationsarbeit arbeitete ich in den Semesterferien August bis Oktober 1958 sowie Januar bis Mai 1959 und dann vom August 1959 an ohne Unterbrechung.

Photodruck von **photoToni**ERLANGEN

